



Universidade de Brasília

Instituto de Física
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

RENATA SENA DA SILVA GARCIA

**EFEITOS DA RADIAÇÃO GAMA EM
MONOCAMADAS DE DISSULFETO DE
MOLIBDÊNIO (MoS_2)**

Brasília
Novembro 2017

RENATA SENA DA SILVA GARCIA

**EFEITOS DA RADIAÇÃO GAMA EM
MONOCAMADAS DE DISSULFETO DE
MOLIBDÊNIO (MoS₂)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade de Brasília – UnB como requisito parcial à obtenção do grau de Mestra em Física.

Área de concentração:

Física Experimental

Orientador:

Dr. Jorlandio Francisco Felix.

Brasília
Novembro 2017

RENATA SENA DA SILVA GARCIA

**EFEITOS DA RADIAÇÃO GAMA EM
MONOCAMADAS DE DISSULFETO DE
MOLIBDÊNIO (MoS₂)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade de Brasília – UnB como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Física.

Banca examinadora:

Prof Dr. Jorlandio Francisco Felix
IF-UnB

Prof Dr. Sebastião William da Silva
IF-UnB

Prof Dr. Clodoaldo Irineu Levartoski de Araújo
Departamento de Física - UFV

*Dedico este trabalho à minha
mãe, meu maior orgulho e
maior inspiração.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me permitir chegar até aqui.

Ao Professor Jorlandio Felix, por acreditar e confiar a mim este trabalho, pelo seu compromisso, dedicação e paciência. Apresento-lhe aqui meu enorme respeito e admiração.

Aos meus pais. Em especial à minha mãe, Maria Aparecida, por todo o seu amor, por nunca desistir de mim, por nunca me permitir fraquejar nos estudos ou na vida. A quem dedico todas as minhas vitórias.

Aos meus tios, Vera Lucas e Wilson Azevedo, por seus cuidados, amizade e incentivos.

Aos amigos, Carlos Xavier, Diógenes Oliveira e Alexandre Dias por toda força, orientação e amizade nestes 2 anos.

Aos amigos e colegas do modulo 10 de Física Aplicada e Nanociência.

Em especial aos professores: Antônio Coaquira, Qu Fanyao, Fabio Menezes, Sebastião da Silva, e aos demais professores que de alguma forma colaboraram na minha formação acadêmica e profissional.

Agradeço ainda, aos colaboradores do Instituto de Física da Unicamp, Odilon Couto e Vanessa Orsi, e os colaboradores do Departamento de Química da Universidade Federal de Pernambuco, que contribuíram para a realização deste trabalho.

À CAPES pelo apoio financeiro, que foi de suma importância para a realização deste trabalho.

“Estamos na situação de uma criancinha que entra em uma imensa biblioteca, repleta de livros em muitas línguas. A criança sabe que alguém deve ter escrito aqueles livros, mas não sabe como. Não compreende as línguas em que foram escritos. Tem uma pálida suspeita de que a disposição dos livros obedece a uma ordem misteriosa, mas não sabe qual ela é”.

Albert Einstein

Resumo

Neste trabalho foi realizado o processo de deposição de monocamadas de dissulfeto de molibdênio (MoS_2) sobre diferentes substratos. Para isso utilizou-se a técnica de esfoliação mecânica de cristais de MoS_2 . Foram utilizados os substratos de PVA/Vidro, o PMMA/Vidro e o SiO_2/Si , em que a espessura do SiO_2 foi de ~ 300 nm. Os filmes poliméricos de PMMA e PVA foram depositados sobre substratos de vidro por meio da técnica de *spin coating*. As monocamadas foram localizadas por microscopia ótica. Disposto disso utilizou-se a técnica de espectroscopia Raman para confirmar o caráter bidimensional das amostras obtidas, uma vez que a diferença de frequência entre os picos Raman A_{1g} e E_{2g}^1 tem sido usado como um dado consistente para a identificação do número de camadas em materiais bidimensionais com MoS_2 . Confirmado a obtenção de mono e multicamadas de MoS_2 , as amostras esfoliadas em substratos de PVA/Vidro e SiO_2/Si foram irradiadas com diferentes doses de radiação gama e estudadas usando medidas de fotoluminescência. Os resultados de Raman e fotoluminescente de monocamadas irradiadas e não-irradiadas foram usados para estudar o efeito da radiação ionizante. Os modos vibracionais característicos de Raman de monocamadas de MoS_2 em substratos de vidro tiveram pequenos deslocamentos após a irradiação. Nenhum comportamento padrão foi observado no deslocamento dos modos A_{1g} e E_{2g}^1 nas amostras irradiadas com baixas doses (5k Gy e 10 kGy). Curiosamente, o deslocamento desses modos Raman na amostra irradiada com 40 kGy mostrou-se semelhante aos deslocamentos observados em uma amostra não exposta a irradiação gama. É possível que esses deslocamentos estejam relacionados à geração de vacâncias de enxofre na monocamada de MoS_2 em função da dose de irradiação. A exposição a 40 kGy (maior dose utilizada) provavelmente gerou maior número de vacâncias acelerando o processo de oxidação da monocamada, que pode ser semelhante ao processo de oxidação que ocorreu com a amostra não irradiada, mantida em laboratório sob condições ambiente. As medidas de fotoluminescência mostraram, em especial, o comportamento da banda X (trion), que para a menor dose de irradiação (5 kGy), apresentou maior intensidade quando comparadas as demais amostras. Diferentemente da amostra irradiada com 40 kGy, em que a banda X praticamente desaparece. Analisando as 3 amostras irradiadas com diferentes doses, observou-se que as monocamadas irradiadas com 5 kGy e 10 kGy comportaram-se conforme o esperado, ou seja, o aumento da dose de irradiação está inversamente relacionado com a intensidade do sinal de fotoluminescência. Enquanto

que a monocamada irradiada com 40 kGy mostrou um comportamento contrário em que, aparentemente, houve a redução defeitos.

Palavras-chave: MoS₂, monocamada, esfoliação mecânica, irradiação gama, fotoluminescência.

Abstract

In this work a process deposition of monolayer and multilayers of MoS₂ on different substrates was developed. For this monolayers were achieved via mechanical exfoliation of bulk MoS₂ crystals. The substrates used were PVA/Glass, PMMA/Glass and SiO₂/Si. The polymeric films were deposited on glass substrates using the spin coating technique. The bulk MoS₂ crystal was mechanically exfoliated and transferred for different substrates. The monolayers were located by optical microscopy. Then, they were used in the Raman spectroscopy to confirm their bidimensional feature. As it is known, the difference between the Raman bands characteristics of MoS₂, A_{1g} and E¹_{2g}, have been used how a consistent data for identification the numbers of layers in two dimensional materials, like MoS₂. Confirmed the obtaining of mono and multilayer of MoS₂, those exfoliated in substrate of PVA/Glass and SiO₂/Si were irradiated with different doses of gamma radiation and analyzed by photoluminescence. The results of Raman and photoluminescence (PL) of irradiated and non-irradiated monolayers were used to study the effect of ionizing radiation. Significant changes were not observed in the Raman shifts for irradiated PVA/Glass samples. An unexpected result was that Raman displacement of the sample irradiated with 40kGy was similar to the non-irradiated sample, probably due to the sulfur vacancies generated by irradiation in the MoS₂ monolayer. The photoluminescence measurements showed, in particular, the behavior of the X band (trion), which for a lower dose of irradiation (5kGy) was more protruding. Differently from irradiated sample with 40 kGy, which the band X practically disappears. By analyzing the 3 irradiated samples with different doses, it was observed that the monolayers irradiated with 5 kGy and 10 kGy behaved as expected, i.e., the increase of irradiation dose is inversely related to the intensity of the photoluminescence signal.

Lista de Figuras

Figura 2.1:	Representação de uma estrutura MX_2 em camadas. Os Átomos de metal estão sendo representados pelas esferas verdes (ou lilás) e os átomos de calcogênio pelas esferas amarelas. A coordenação local pode ser trigonal prismática (a cima) ou Octaédrica (a baixo).....	4
Figura 2.2:	Esquema de polítipos: 2H, 3R e 1T. Os átomos de calcogênios (X) estão representados em amarelo e os átomos de metal (M) estão em cinza. a é a constante de rede, e c é o índice de empilhamento que indica o número de camadas de cada polítipo.....	5
Figura 2.3:	Representação tridimensional da estrutura do MoS_2 . Monocamada com espessura de $6,5 \text{ \AA}$	6
Figura 2.4:	Vetores de deslocamento para os modos Raman ativos do polítipo 2H.....	9
Figura 2.5:	Espectro Raman do cristal <i>bulk</i> de modos ativos Raman do polítipo 2H- MoS_2	9
Figura 2.6:	Espectro Raman de uma monocamada de MoS_2 . A energia de separação de 18cm^{-1} entre os modos E_{2g}^1 e A_{1g}	10
Figura 2.7:	Espectro Raman de nanofolhas de MoS_2 de 1-6 camadas e <i>bulk</i>	11
Figura 2.8:	Espectro Raman de bulk de $\text{MoS}_2(D_{6h})$, sob a configuração de polarização XX e YX.....	13
Figura 2.9:	Calculo de estruturas de bandas (DFT) para (a) bulk, e (b) monocamada de MoS_2 . As linhas pontilhadas horizontais indicam o nível de Fermi, As setas indicam os <i>gaps</i> de energia. O topo da banda de valência aparece em curvas azuis, e o fundo da banda de condução aparece em curvas verdes.....	15
Figura 2.10:	Fotoluminescência do MoS_2 com dependência do número de camadas.....	16
Figura 2.11:	Fotoluminescência dependente da temperatura (a) para monocamadas de MoS_2 (b) para 6 camadas de MoS_2 e (c) para monocamadas de MoSe_2	17

Figura 2.12:	Método de esfoliação mecânica. Inicialmente a fita colante entra em contato com o cristal, ao desprender-se, arranca flocos de MoS ₂ , em seguida coloca-se a fita com o flocos sobre o substrato escolhido, pode ser feita uma leve pressão em cima para uma possível melhor aderência, e retira-se a fita, descamando o flocos.....	18
Figura 2.13:	(a)-(h) Imagens óticas de diferentes números de camadas de MoS ₂ esfoliadas sobre 285nm de SiO ₂	19
Figura 3.1:	(a-b) Substratos de SiO ₂ /Si (c) Substratos de vidro.....	20
Figura 3.2:	Cristal <i>bulk</i> de 2H-MoS ₂ (SPI Supplies).....	21
Figura 3.3:	Amostra de uma das fitas colante utilizadas para a esfoliação do MoS ₂	21
Figura 3.4:	Equipamento de spin coating.....	22
Figura 3.5:	Esfoliação mecânica de uma pequena porção <i>bulk</i> de MoS ₂ . (a) É depositado sobre a parte colante da fita adesiva uma porção <i>bulk</i> (b) pressiona-se a porção contra outra parte colante da fita, separando-as em seguida. (c) pressionando e separando esses pequenos flocos sucessivamente. (d) o substrato é disposto sobre o flocos esfoliado e pressionado contra a fita (ou vice-versa).....	23
Figura 3.6:	Equipamento de espectroscopia Raman.....	25
Figura 3.7:	Irradiador Co-60 Novo (Gammacell 220 Excel)	26
Figura 3.8:	Esquema do equipamento de Fotoluminescência.	27
Figura 4.1:	Posição dos modos E _{2g} ¹ e A _{1g} com o número de camadas do MoS ₂ . a) 200 a 600 cm ⁻¹ e b) 360 a 430 cm ⁻¹	29
Figura 4.2:	Imagem ótica do MoS ₂ /PMMA /Vidro com uso de objetiva 100x (à esquerda) com ampliação (à direita) para melhor visualização das regiões de destaque. a) Região com monocamada, b) região com bicamada, e c) região com tricamada.....	31
Figura 4.3:	Espectro Raman de amostras de MoS ₂ /PVA/Vidro. Dependência da posição dos modos E _{2g} ¹ e A _{1g} com o número de camadas do MoS ₂ . a) 200 a 600 cm ⁻¹ e b) 360 a 430 cm ⁻¹	32

Figura 4.4:	Espectro Raman de amostras de MoS ₂ /SiO ₂ /Si. Dependência da posição dos modos E _{2g} ¹ e A _{1g} com o número de camadas do MoS ₂ . a) 200 a 600 cm ⁻¹ e b) 360 a 430 cm ⁻¹	33
Figura 4.5:	Imagem microscópica do MoS ₂ /PVA/Vidro com uso de objetiva 100x (à esquerda) com ampliação (à direita) para melhor visualização das regiões de destaque. a) Região com monocamada e bicamada, e b) região com tricamada.....	34
Figura 4.6:	Imagem microscópica do MoS ₂ /SiO ₂ /Si com uso de objetiva 100x (à esquerda) com ampliação (à direita) para melhor visualização das regiões de destaque. a) Região com monocamada e tricamada, e b) região com bicamada.....	35
Figura 4.7:	Imagens obtidas por microscopia ótica de mono e multicamadas de MoS ₂ . Utilizou-se uma objetiva 100x (à esquerda) com ampliação (à direita) para melhor visualização das regiões de destaque. O detalhe circular pontilhado na figura (b) representa a região onde foi realizada o AFM.....	36
Figura 4.8:	Imagem bidimensional obtida por AFM, com destaque para o degrau da monocamada com ~0,7 nm de altura.....	37
Figura 4.9:	Perfil tridimensional de monocamada e tricamada de MoS ₂ obtidas por AFM.....	37
Figura 4.10:	Espectro da monocamada da amostra S.7 (não irradiada) quando sintetizada (traço azul) e após dois meses (traço rosa).....	39
Figura 4.11:	Espectro Raman das amostras S1 a S6 antes (a) e depois (d) da irradiação.....	40
Figura 4.12:	Espectro Raman em função do tempo de monocamadas não irradiadas. a) amostras S.A e S.B de MoS ₂ /PVA/Vidro. b) amostra S.C de MoS ₂ /PMMA/Vidro.	42
Figura 4.13:	Espectro de fotoluminescência de MoS ₂ /PVA/Vidro, a) MoS ₂ /PVA/Vidro e PVA/Vidro, λ _{ex} =405nm, potência do laser de 300 mW à 11K b) Vidro e PVA/Vidro λ _{ex} = 488 nm à temperatura ambiente.....	43
Figura 4.14:	Espectro de fotoluminescência obtido com λ _{ex} = 405 nm a T = 11 K da monocamada de MoS ₂ /SiO ₂ /Si. a) Espectro normalizado usando o laser de potência igual a 8 mW. b) Fotoluminescência em função de diferentes valores de potência.	44

Figura 4.15:	Espectro de fotoluminescência das amostras S.5, S.10, S.40 e NI com potência do laser igual a 8mW a) observa-se a diferença de intensidade entre as amostras, em b) o espectro de PL normalizado mostrando o valor aproximado das energias relacionadas as bandas X, A e B.....	45
Figura 4.16:	Deconvolução do espectro de fotoluminescência da amostra S40 (irradiada com 40 kGy)	46
Figura 4.17:	Imagem obtida por microscopia óptica da amostra S40 com uso de objetiva 100x (esquerda), com ampliação à direita. P ₁ representa o primeiro ponto de medida, e a linha branca tracejada indica o caminho de varredura do laser até P ₂₅	47
Figura 4.18:	Espectro de fotoluminescência da amostra S40, de P ₇ a P ₁₂ . Potência do laser igual a 2,5mW.....	48
Figura 4.19:	Espectro de fotoluminescência da amostra S40. Potência do laser igual a 2,5 mW, a) P ₁ a P ₆ e b) P ₁₃ a P ₂₅	48
Figura 4.20:	Imagem obtida por microscopia óptica da amostra S5 com uso de objetiva 100x (esquerda), ampliada à direita. P ₁ representa o primeiro ponto de medida, a linha branca tracejada indica o caminho de varredura do laser até o ponto P ₁₈	49
Figura 4.21:	Espectro de fotoluminescência da amostra S.5. Potência do laser igual a 2,5mW; de P ₁ a P ₇	50
Figura 4.22:	Espectro de fotoluminescência da amostra S.5. Potência do laser igual a 2,5mW a) de P ₈ a P ₁₁ , e b) P ₁₁ a P ₁₈	50

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: A tabela caracteriza cada modo vibracional, propriedade de transformação, atividade envolvida, direção de vibração, átomos envolvidos e as frequências relacionadas.....	8
Tabela 4.1: Valores de doses como tempo de exposição correspondente.....	30
Tabela 4.2: Valores de frequências dos picos característicos de <i>bulk</i> 1, 2 e 3 camadas de MoS ₂ /PMMA/Vidro.....	33
Tabela 4.3: Valores das frequências dos picos característicos de <i>bulk e</i> 1, 2 e 3 camadas do MoS ₂ /PVA/Vidro.....	34
Tabela 4.4: Valores de frequências dos picos E ² _{1g} e A _{1g} antes e depois da irradiação.....	41

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	OBJETIVOS.....	2
1.1.1	Objetivos Específicos.....	2
2	REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	3
2.1	DICALCOGENETOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO.....	3
2.2	DISSULFETO DE MOLIBDÊNIO.....	5
2.2.1	Propriedades Óticas.....	7
2.2.1.1	Espectroscopia Raman.....	7
2.2.1.2	Fotoluminescência.....	14
2.3	MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE MONOCAMADA.....	17
2.3.1	Esfoliação Mecânica.....	18
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	20
3.1	MATERIAIS UTILIZADOS.....	20
3.2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	22
3.2.1	Preparo e Limpeza das Amostras.....	22
3.2.2	Esfoliação.....	23
3.2.3	Caracterização.....	24
3.2.3.1	Espectroscopia Raman.....	24
3.2.3.2	Irradiação Gama.....	25
3.2.3.3	Fotoluminescência.....	27
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	28

4.1	ANÁLISE POR MICROSCOPIA ÓTICA E ESPECTROSCOPIA.....	28
4.1.1	Monocamadas e multicamadas de MoS ₂ /PMMA/Vidro.....	28
4.1.2	Monocamadas e multicamadas de MoS ₂ /PVA/Vidro e MoS ₂ /SiO ₂ /Si.....	31
4.1.3	Análise por Microscopia de Força atômica (AFM).....	36
4.2	EFEITO DA RADIAÇÃO EM MONOCAMADAS E MULTICAMADAS DE MoS ₂ DEPOSITADAS SOBRE PVA/VIDRO E SiO ₂ /Si.....	39
4.2.1	Efeito da radiação gama em monocamadas de MoS ₂ depositadas por PVA/Vidro.....	39
4.2.2	Efeito da radiação gama em monocamadas de MoS ₂ depositadas por SiO ₂ /Si.....	44
5	CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS.....	51
5.1	CONCLUSÕES.....	51
5.2	PERSPECTIVAS.....	52
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	53

1 INTRODUÇÃO

Os materiais bidimensionais, desde a descoberta do grafeno em 2004, têm recebido grande atenção nas pesquisas em ciências de materiais. Em materiais 2D, elétrons e fônons são confinados no plano, o que faz com que estes materiais apresentem propriedades singulares, diferentes dos seus homólogos *bulk* [1]

O grafeno, como principal referência de espécimes bidimensionais, possui alta mobilidade elétrica, ótima condutividade térmica e excelente resistência mecânica, porém, sua aplicabilidade na indústria de dispositivos semicondutores é limitada pelo seu *gap* de energia igual a zero [2]. Quando se fala em tecnologia, uma das características mais especiais de um sólido é o *gap* de energia, que é definido como o intervalo entre o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução do material. Para fazer engenharia de *gap* de energia do grafeno, são exigidas técnicas complexas que aumentam muito o seu custo de produção. Uma alternativa menos dispendiosa a essa engenharia seria produção de materiais semicondutores semelhantes ao grafeno.

No campo desses materiais alternativos, os que mais se destacam são os Dicalcogenetos de Metais de Transição (TMDs), em que a configuração *bulk* já é bem conhecida em ciências de materiais. Em números, os TMDs são cerca de 60, mas apenas um terço deles assume estruturas em monocamadas. A maioria desses cristais são sintéticos, mas existem cristais naturais [3]. Monocamadas de TMDs têm sido estudadas devido a sua diversidade de estrutura de bandas, à fácil fabricação de heteroestruturas e ao grande potencial para aplicações em dispositivos eletrônicos devido as suas performances óticas e elétricas [1].

Semelhante ao grafeno, o MoS_2 *bulk* é naturalmente abundante. Assim como o MoSe_2 , WS_2 e WSe_2 , o MoS_2 tem sido um dos dicalcogenetos de metais de transição mais estudados [2, 3]. Esse semicondutor, em forma de monocamada, tem *gap* direto de, aproximadamente, 1,8 eV. As propriedades desse material bidimensional são inspiradoras porque têm características que não são encontradas no grafeno, como, por exemplo, o *gap* diferente de zero. Isso é motivador por que, como estes materiais se complementam, a viabilidade deles serem utilizados na próxima geração de dispositivos optoeletrônicos é maximizada [1, 3].

Poucos estudos foram relatados sobre a interação de radiações ionizantes em monocamadas de MoS₂ e, até a presente data, nenhum estudo foi encontrado relatando a interação de radiação gama em monocamadas de MoS₂.

Diante disso, neste trabalho foram sintetizadas amostras de MoS₂ sobre 3 diferentes tipos de substratos, usando a técnica de esfoliação mecânica. Essas amostras foram caracterizadas utilizando microscopia ótica, espectroscopias Raman e fotoluminescência. Cristais esfoliados de MoS₂ em substratos de SiO₂/Si e PVA/Vidro foram expostos à radiação gama em diferentes doses e, posteriormente, analisados por fotoluminescência, com o objetivo de estudar os possíveis defeitos gerados pelas diferentes doses de irradiação gama. Observou-se que, dependendo da dose de radiação ionizante, as propriedades óticas das monocamadas eram aprimoradas em termos de defeitos.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi sintetizar, utilizando a esfoliação mecânica, monocamadas de MoS₂ sobre substratos poliméricos e de silício com filmes de SiO₂. Finalmente, o estudo dos efeitos da radiação gama foi realizado usando as técnicas de espectroscopia Raman e fotoluminescência.

1.1.1 Objetivos Específicos

- Sintetizar monocamadas de MoS₂ por esfoliação mecânica nos substratos de PMMA/Vidro, PVA/Vidro e SiO₂/Si.
- Verificar por microscopia ótica as amostras esfoliadas e localizar as possíveis monocamadas e multicamadas.
- Confirmar o caráter bidimensional das amostras obtidas utilizando espectroscopia Raman à temperatura ambiente.
- Expor as amostras à irradiação gama em doses pré-determinadas.
- Verificar por espectroscopia de fotoluminescência à baixa temperatura (11K) os efeitos da irradiação nas monocamadas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 DICALCOGENETOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

Os TMDs são representados pela nomenclatura MX_2 , que se refere às possíveis combinações dos componentes da tabela periódica, sendo M = metal de transição (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Tc, Re, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt) e X = Calcogeneto (S, Se, Te) [1]. O MX_2 forma uma grande família de materiais que possui diversas propriedades físicas, como semicondutores, semimetais, isolantes topológicos e supercondutores. Entre esses materiais, o MoS_2 , WS_2 , $MoSe_2$, WSe_2 e $MoTe_2$, são semicondutores e despertam um interesse especial, uma vez que os seus *gaps* podem ser ajustados em função do número de camadas, fazendo deles portanto, ótimos candidatos para aplicações em nanodispositivos [2].

Na forma *bulk* (3D) os TMDs já são conhecidos e utilizados há algum tempo. As ligações fracas de van der Waals entre suas camadas fazem deles ótimos lubrificantes sólidos, sendo utilizados também como catalisadores e armazenadores de energia [2, 3]. Recentemente, esses materiais, quando obtidos em formas de monocamadas (2D), apresentam propriedades extremamente novas do ponto de vista de aplicações tecnológicas. Estas novas propriedades são atribuídas, essencialmente, ao confinamento quântico e aos efeitos de superfície, pois materiais nanoestruturados, isto é, materiais com confinamento quântico, em uma ou mais dimensões, apresentam propriedades distintas daquelas da configuração *bulk* (3D) [4].

A estrutura clássica de um TMD é mostrada na figura 2.1. Cada monocamada do cristal é composta de três planos atômicos com espessura entre 6 e 7 angstroms, sendo um plano hexagonal de átomos de metal, entre dois planos de átomo de calcogênios.

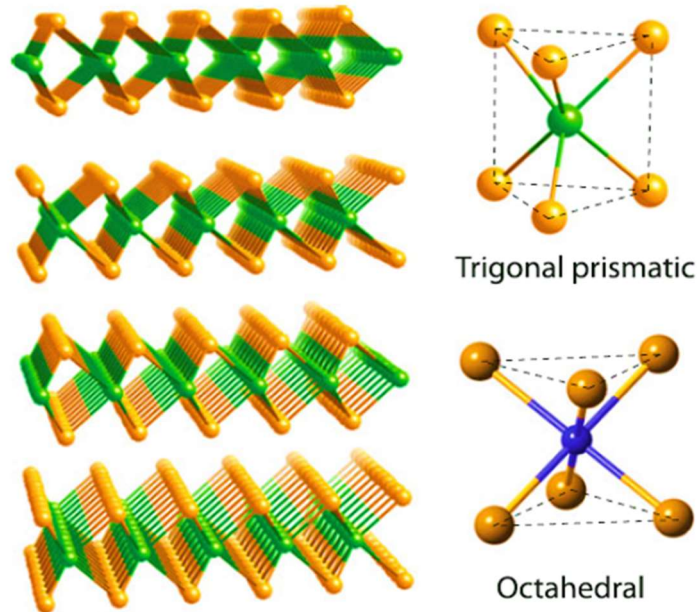


Figura 2.1: Representação de uma estrutura MX₂ em camadas. Os Átomos de metal estão sendo representados pelas esferas verdes (ou lilás) e os átomos de calcogênio pelas esferas amarelas. A coordenação local pode ser trigonal prismática (acima) ou Octaédrica (a baixo) [3].

As monocamadas de Dicalcogenetos de Metais de Transição são encontradas, geralmente, em três polimorfos: 1T (simetria tetragonal, uma camada por célula unitária, coordenação octaédrica), 2H (simetria hexagonal, duas camadas por célula unitária, coordenação trigonal prismática) e 3R (simetria romboédrica, três camadas por célula unitária, coordenação trigonal prismática). Os números representam o número de camadas na célula unitária e as letras indicam a simetria [3]. A figura 2.2 mostra estes três polimorfos.

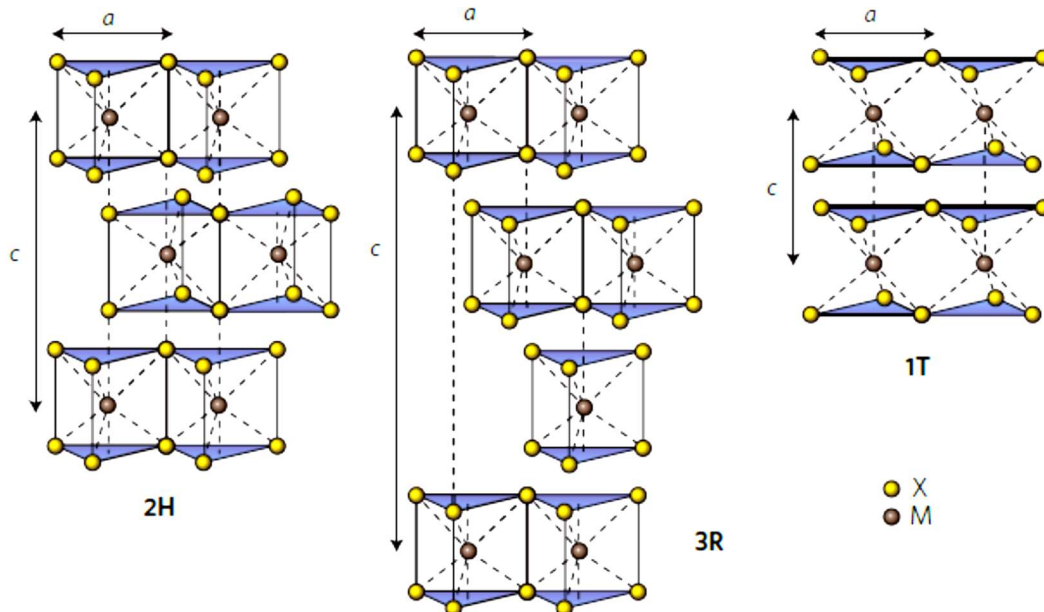


Figura 2.2:Esquema de polítipos: 2H, 3R e 1T. Os átomos de calcogênios (X) estão representados em amarelo e os átomos de metal (M) estão em cinza. a é a constante de rede, e c é o índice de empilhamento que indica o número de camadas de cada polítipo [2].

É possível notar (figura 2.1 e 2.2) que no arranjo trigonal prismático (2H e 3R), os calcogênios do plano superior estão exatamente alinhados com os calcogênios do plano inferior, enquanto que no arranjo octaédrico (1T) observa-se o inverso. O polítipo 1T não muda suas operações de simetria com a adição de camadas, diferente do polítipo 2H em que a estrutura de simetria tem dependência com as camadas adjacentes[4].

A ligação química intra-camada nos TMDs é de natureza covalente, e entre camadas é formada por ligações fracas de van der Waals, esta última característica do cristal permite sua fácil esfoliação, semelhante ao grafeno[3].

2.2 DISSULFETO DE MOLIBDÊNIO

O dissulfeto de Molibdênio (MoS_2) é um semicondutor pertencente à família dos TMDs. Recentemente, estes materiais têm despertado bastante atenção quando na configuração 2D, tornando-os atrativos devido as suas potenciais aplicações no desenvolvimento de, por exemplo, transistores[5], Sensores [3], dispositivos de memória[1] e dispositivos fotovoltaico [2]. Em parte, essas aplicações são possíveis devido às propriedades eletrônicas desses materiais.

O *bulk* MoS_2 é encontrado naturalmente na fase morfológica 2H, enquanto que o MoS_2 sintético costuma ser obtido na fase 3R (geralmente formado em condições de

alta temperatura e pressão), em ambos os casos é observado que a configuração do metal é trigonal prismática, uma vez que a coordenação do metal “ensanduichado” não é afetada pela sequência de empilhamento [3]. Usando a técnica de intercalação por metais alcalinos, pode-se induzir uma transformação de fase em alguns TMDs. No caso do MoS_2 , a intercalação por lítio durante a esfoliação líquida muda a morfologia de 2H para 1T. Essa transformação pode ser explicada considerando a mudança efetiva na contagem de elétrons do nível d-atraves da transferência de um elétron do metal alcalino para o metal de transição, mudando a configuração do MoS_2 de semicondutor para metálico[3].

O sistema 2H- MoS_2 é um composto no qual uma única camada hexagonal de átomos de Mo (molibdênio) é intercalada entre duas de átomos de S (enxofre), as camadas sucessivas desse arranjo de S-Mo-S são ligadas covalentemente em uma configuração trigonal prismático (figura 2.3).

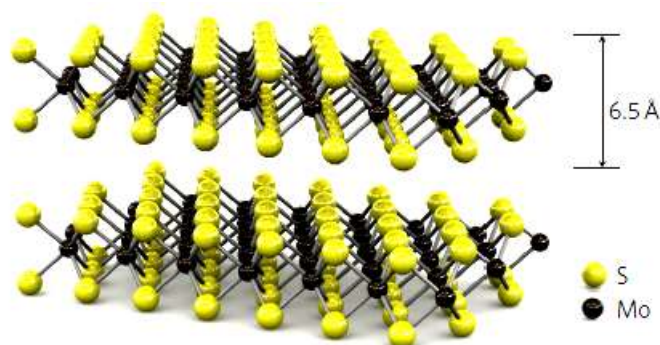


Figura 2.3: Representação tridimensional da estrutura do MoS_2 . Monocamada com espessura de $6,5\text{\AA}$ [adaptado da referência 5].

As camadas de S-Mo-S são fracamente acopladas uma a outra por força de van der Waals, formando assim uma estrutura tridimensional [5]. Estudos teóricos estimam que a espessura de uma monocamada de MoS_2 esteja em torno de $6,15\text{\AA}$, e dados experimentais tem relatado variações de $6,5$ a $13,3\text{\AA}$ [2, 4-6]

2.2.1 Propriedades Óticas

2.2.1.1 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização não-destrutiva e extremamente versátil para o desenvolvimento do presente estudo. Por meio dela é possível, por exemplo, inferir quantas monocamadas existem em um espécime esfoliado. Este é um dos motivos pelo qual a espectroscopia Raman é utilizada constantemente na caracterização de estruturas bidimensionais. Esta técnica é conveniente para demonstrar a evolução do parâmetro estrutural de materiais de configuração 3D para 2D [7, 8].

A espectroscopia Raman é utilizada intensivamente para estudar a qualidade e o número de camadas de grafenos. O que a torna eficaz para a rápida identificação e caracterização de nanofolhas de MoS₂.

A análise teórica do grupo de ponto Γ para a estrutura do 2H-MoS₂, feita por Lucovsky *et al*, exibe 6 átomos por célula unitária (dois átomos de Mo e quatro de S), que dão origem a 18 modos vibracionais, onde 3 são modos acústicos e 15 são modos ópticos. Estes modos vibracionais se decompõem em representações irredutíveis no centro da zona de Brillouin, como é mostrado a seguir [3].

$$\Gamma = \mathbf{A}_{1g} + 2\mathbf{A}_{2u} + 2\mathbf{B}_{2g} + \mathbf{B}_{1u} + \mathbf{E}_{1g} + 2\mathbf{E}_{1u} + 2\mathbf{E}_{2g} + \mathbf{E}_{2u}$$

Os modos ativos Raman e Infravermelho do 2H-MoS₂ podem ser obtidos a partir da tabela de caracteres do grupo do ponto D_{6h}, essas representações irredutíveis transformadas como um termo quadrático de x, y, z (x²±y², z², xz, yz e xy) são ativos Raman, enquanto que as formadas de um termo linear (x, y, z) são ativos no infravermelho. As demais representações irredutíveis são opticamente inativas e, portanto, não podem ser detectadas por espectroscopia Raman ou Infravermelho [8]. Como podemos observar na tabela 2.1, para o MoS₂ *bulk* existem 2 modos óticos ativos no infravermelho e 4 modos óticos ativos em Raman [9].

Tabela 2.1: A tabela caracteriza cada modo vibracional, com a propriedade de transformação de cada representação, a atividade envolvida, a direção de vibração, átomos envolvidos e as frequências relacionadas [adaptado da referência[9]].

Representações irreduzíveis	Propriedades de transformação	Atividade	Direção de vibração	Átomos envolvidos	Frequência (cm^{-1})
A_{2u}	T_z	acústico	Eixo C	Mo+S	...
B^2_{2g}		inativo	eixo C	Mo+S	(baixa frequência)
A_{2u}	T_z	infravermelho	eixo C	Mo+S	470
B^1_{2g}		inativo	eixo C	Mo+S	(470)
A_{1g}	$\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$	Raman	eixo C	S	409
B_{1u}		ativo	eixo C	S	(409)
E_{1u}	T_x, T_y	acústico	plano basal	Mo+S	...
E^2_{2g}	$\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xy}$	Raman	plano basal	Mo+S	(baixa frequência)
E_{1u}	T_x, T_y	infravermelho	plano basal	Mo+S	384
E^1_{2g}	$\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xy}$	Raman	plano basal	Mo+S	383
E_{1g}	α_{yz}, α_{zx}	Raman	plano basal	S	287
E_{2u}		inativo	plano basal	S	(287)

A análise teórica do cristal *bulk* de 2H-MoS₂ prevê quatro modos Raman ativos de primeira ordem, que são: E^2_{2g} , E_{1g} , E^1_{2g} e A_{1g} com os respectivos comprimentos de onda em, aproximadamente, $32cm^{-1}$, $286cm^{-1}$, $383cm^{-1}$ e $408cm^{-1}$ [1, 10]. Todas essas bandas de primeira ordem são resultados de modos vibracionais dentro da camada S-Mo-S, exceto o modo E^2_{2g} , que é devido à vibração de camadas rígidas adjacentes [7]. A figura 2.4 mostra um esquema da configuração dos átomos para cada modo de vibração Raman no polítipo 2H.

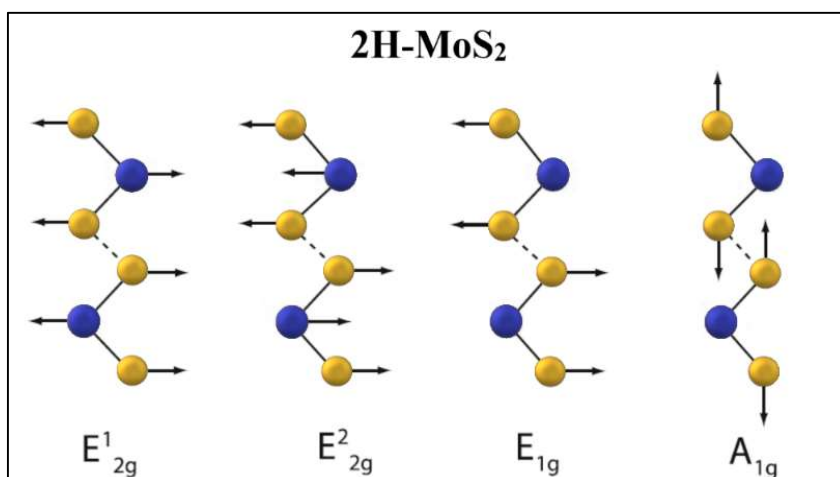


Figura 2.4: Vetores de deslocamento para os modos Raman ativos do polítipo 2H.

O modo *in-plane* E_{2g}^1 resulta da vibração oposta de dois átomos de S em relação ao átomo de Mo. O modo *out-of-plane* A_{1g} está associado com a vibração dos átomos de S em direções opostas. O modo E_{1g} envolve a vibração de átomos de S num plano basal [10]. E o modo E_{2g}^2 a vibração de camadas adjacentes [7].

O espectro do MoS_2 *bulk*, exibindo todos os 4 modos ativos Raman de primeira ordem, foi relatado por Ramana *et al*, na figura 2.5.

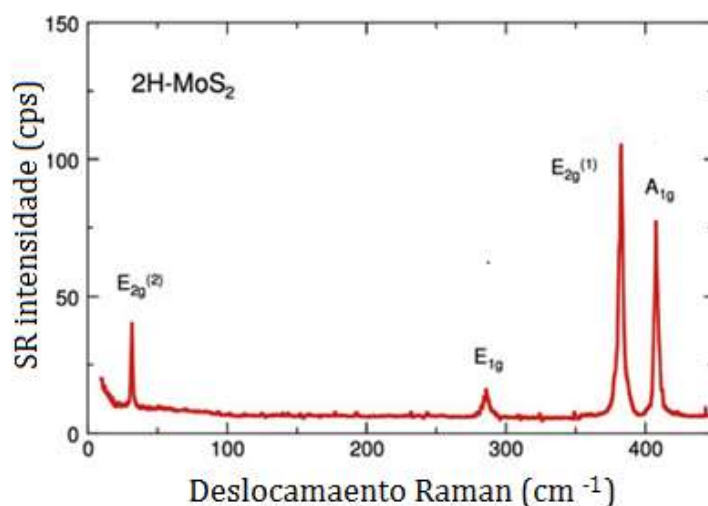


Figura 2.5: Espectro Raman do cristal *bulk* de modos ativos Raman do polítipo 2H-MoS₂ [adaptado da referência 11].

Geralmente, quando é preciso investigar a estrutura do cristal do MoS_2 , observa-se o comportamento de dois modos vibracionais Raman característicos, que são

os modos E_{2g}^1 e o A_{1g} . Quando o cristal muda de configuração *bulk* para monocamada, são observadas algumas mudanças no espectro Raman do MoS_2 . A primeira, o modo E_{2g}^1 exibe um regular deslocamento para o azul, enquanto o modo A_{1g} desloca-se no sentido oposto, para o vermelho. O pico de E_{2g}^1 , normalmente, desloca-se até $\sim 384\text{cm}^{-1}$, e o pico A_{1g} $\sim 405\text{cm}^{-1}$, caracterizando a configuração de monocamada do MoS_2 . Segundo, a diferença de frequência entre os picos característicos pode indicar o número de camadas do material. Essa diferença de frequência diminui ou aumenta em função do número de camadas. Para o cristal *bulk*, a diferença de frequência entre os modos E_{2g}^1 e A_{1g} fica em torno de 25cm^{-1} , diminuindo para 18cm^{-1} na monocamada [1, 10]. A figura 2.6 exibe o Raman característico de uma monocamada de MoS_2 .

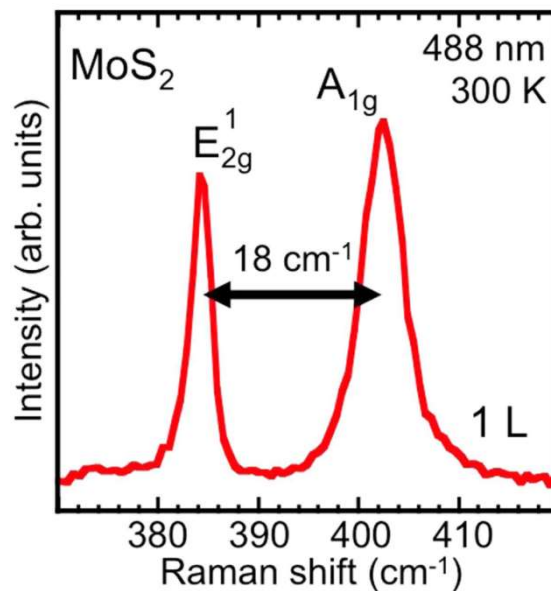


Figura 2.6: Espectro Raman de uma monocamada de MoS_2 . A energia de separação de 18cm^{-1} entre os modos E_{2g}^1 e A_{1g} [12].

O mais importante é que as frequências dos picos são uniformes para um dado número de camadas. Essas observações mostram que as frequências dos modos A_{1g} e E_{2g}^1 podem ser usadas para identificar o número de camadas do MoS_2 com muito mais precisão que as intensidades e as larguras dos picos [10]. Na figura 2.7 observa-se claramente esta variação na diferença de frequência entre os modos característicos. É importante notar também que, normalmente, esta variação só fica clara da primeira à quarta camada [10]. O espectro, a partir da quinta camada, confunde-se com o espectro

do *bulk*, dificultando afirmar, apenas por este tipo de análise, o número de camadas do material.

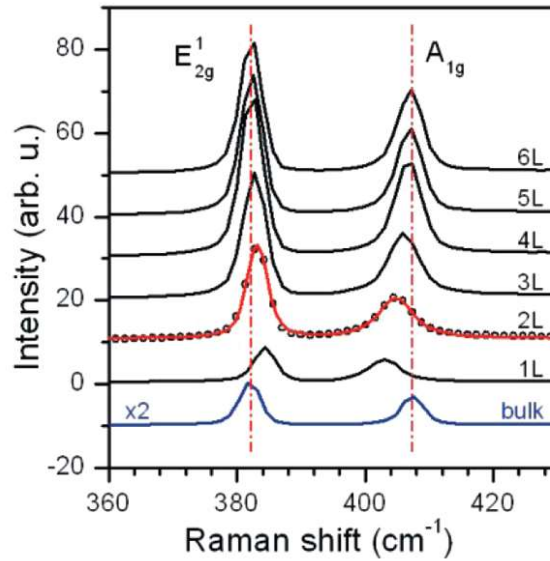


Figura 2.7: Espectro Raman de nanofolhas de MoS₂ *bulk* e de 1-6 camadas [13]

Utilizando a definição de tensor Raman, as atividades óticas das vibrações Raman podem ser determinadas permitindo, por exemplo, estabelecer a intensidade dos seus modos ativos [8].

Seja:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto \sum_j |e_s \cdot R_{t_j} \cdot e_i|^2$$

Em que R_{t_j} é o J^{th} tensor Raman do modo de vibração e e_i e e_s são os vetores de polarização da radiação incidente e espalhada, respectivamente. e_i (ou e_s) é (1,0,0) ao longo do eixo X, (0,1,0) ao longo do eixo Y ou (0,0,1) ao longo do eixo Z. Podemos utilizar quatro letras para representar as diferentes configurações de espalhamento, A(BC)D. A e D são as direções de propagação da luz, incidente e espalhada, respectivamente. Enquanto B e C são as direções polarizadas de incidência (e_i) e espalhamento (e_s). Existem quatro configurações de espalhamento: XX, YY, XY e YX. São chamadas de não-polarizadas as configurações XX e YY, e de polarizadas as configurações XY e YX [8, 9].

A intensidade dependente da polarização dos modos Raman é determinada pelo tensor Raman (R_t). Os tensores dos modos E_{2g} , E_{1g} e A_{1g} são representados a seguir.

$$A_{1g}(D_{6h}) = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix}$$

$$E_{1g}(D_{6h}) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c \\ 0 & c & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & 0 & -c \\ 0 & 0 & 0 \\ -c & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$E_{2g}(D_{6h}) = \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} d & 0 & 0 \\ 0 & -d & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Como é possível observar, os modos E_{2g} e E_{1g} possuem dois tensores Raman, isso por que ambos são duplamente degenerados no plano xy.

Para a configuração XX (e_i (1,0,0) e e_s (1,0,0)) temos as seguintes intensidades:

$$I(A_{1g}) \propto |e_s \cdot R_t \cdot e_i|^2 = \left| (1 \ 0 \ 0) \cdot \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix} (1 \ 0 \ 0) \right|^2 = a^2$$

$$I(E_{1g}) \propto |e_s \cdot R_{t_1} \cdot e_i|^2 + |e_s \cdot R_{t_2} \cdot e_i|^2 =$$

$$= \left| (1 \ 0 \ 0) \cdot \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c \\ 0 & c & 0 \end{pmatrix} (1 \ 0 \ 0) \right|^2 + \left| (1 \ 0 \ 0) \cdot \begin{pmatrix} 0 & 0 & -c \\ 0 & 0 & 0 \\ -c & 0 & 0 \end{pmatrix} (1 \ 0 \ 0) \right|^2 = 0$$

$$I(E_{2g}) \propto |e_s \cdot R_{t_1} \cdot e_i|^2 + |e_s \cdot R_{t_2} \cdot e_i|^2 =$$

$$= \left| (1 \ 0 \ 0) \cdot \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} (1 \ 0 \ 0) \right|^2 + \left| (1 \ 0 \ 0) \cdot \begin{pmatrix} d & 0 & 0 \\ 0 & -d & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} (1 \ 0 \ 0) \right|^2 = d^2$$

Para a configuração YX (\mathbf{e}_i (0,1,0) e \mathbf{e}_s (1,0,0)), temos:

$$I(A_{1g}) \propto |e_s \cdot Rt \cdot e_i|^2 = \left| (0 \ 1 \ 0) \cdot \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix} (1 \ 0 \ 0) \right|^2 = 0$$

$$\begin{aligned} I(E_{1g}) &\propto |e_s \cdot Rt_1 \cdot e_i|^2 + |e_s \cdot Rt_2 \cdot e_i|^2 = \\ &= \left| (0 \ 1 \ 0) \cdot \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c \\ 0 & c & 0 \end{pmatrix} (1 \ 0 \ 0) \right|^2 + \left| (0 \ 1 \ 0) \cdot \begin{pmatrix} 0 & 0 & -c \\ 0 & 0 & 0 \\ -c & 0 & 0 \end{pmatrix} (1 \ 0 \ 0) \right|^2 = 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} I(E_{2g}) &\propto |e_s \cdot Rt_1 \cdot e_i|^2 + |e_s \cdot Rt_2 \cdot e_i|^2 = \\ &= \left| (0 \ 1 \ 0) \cdot \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} (1 \ 0 \ 0) \right|^2 + \left| (0 \ 1 \ 0) \cdot \begin{pmatrix} d & 0 & 0 \\ 0 & -d & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} (1 \ 0 \ 0) \right|^2 = d^2 \end{aligned}$$

Isso sugere que os modos A_{1g} e E_{1g} , sob configuração YX, praticamente desaparecem. O modo vibracional A_{1g} volta a ser expressivo sob a configuração de polarização XX, o que não ocorre com E_{1g} , que só pode ser visualizado quando a polarização assume configuração de YY. Quanto ao modo E_{2g} , este permanece constante em ambas as configurações de polarização, como pode-se observar na figura 2.8.

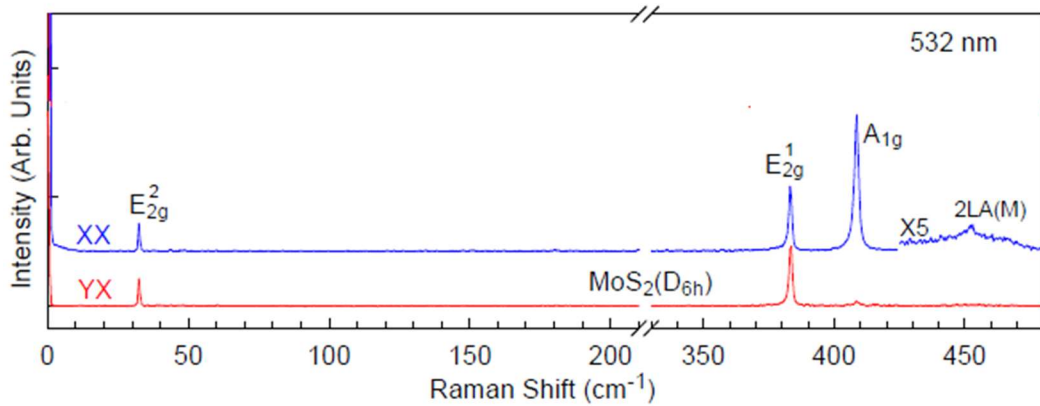


Figura 2.8: Espectro Raman de bulk de $\text{MoS}_2(\text{D}_{6h})$, sob a configuração de polarização XX e YX [adaptado da referência [8]].

O pico assimétrico localizado em aproximadamente 454 cm^{-1} ainda é uma questão em discussão, entretanto ele foi inicialmente relatado como uma dupla frequência do modo LA(M) (227 cm^{-1}). Recente, Frey *et al*, argumentaram que este pico assimétrico se refere a soma de dois outros picos, um fônon de segunda ordem na região da borda 2LA(M), e um fônon ótico de primeira ordem A_{2u} [10].

2.2.1.2 Fotoluminescência

A Fotoluminescência (PL) é uma das técnicas de espectroscopia mais utilizadas no estudo das propriedades óticas de materiais e heteroestruturas semicondutoras, é muito útil, principalmente, por ser de análise não destrutiva, simples de realizar e de interpretação qualitativa [2]. Utilizando esta técnica, podemos obter informações sobre a estrutura cristalina, o grau de impureza, a qualidade das interfaces e, ainda, informações sobre o confinamento quântico dos portadores em amostras semicondutoras [9, 14].

A fotoluminescência tem sido usada no estudo das propriedades óticas do MoS_2 . Como pode ser observado na figura 2.9, o comportamento do espectro de fotoluminescência da monocamada do MoS_2 diverge surpreendentemente do seu análogo *bulk*.

Está forte diferença entre os espectros PL de monocamada e multicamadas de MoS_2 é consistente com a previsão teórica de que a monocamada de MoS_2 é um material de gap direto, enquanto as multicamadas de MoS_2 são de gap indireto [10]. A figura 2.9 mostra, por exemplo, a estrutura de bandas da monocamada e do *bulk* MoS_2 , onde o *bulk* apresenta um gap indireto de, aproximadamente, 1,2 eV, e a monocamada apresenta um gap direto de, aproximadamente, 1,9 eV à temperatura ambiente, o que faz do MoS_2 bidimensional um potencial candidato para aplicações em dispositivos optoeletrônicos [2].

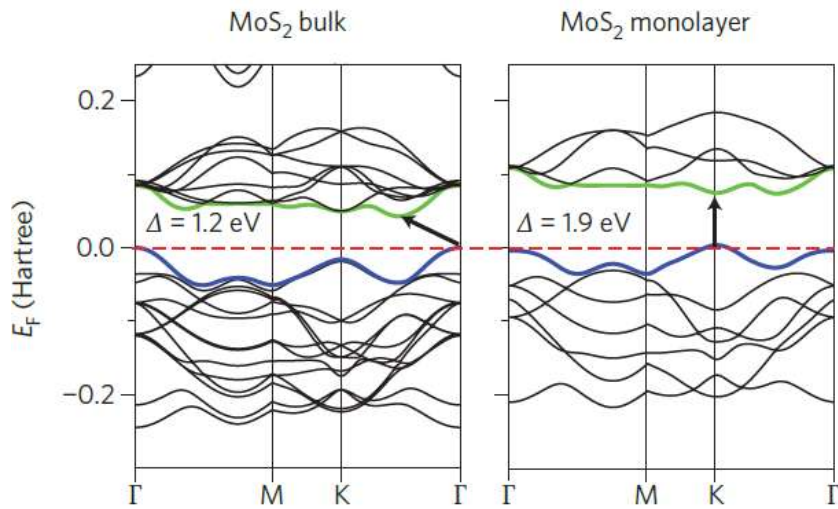


Figura 2.9: Cálculo de estruturas de bandas (DFT) para (a) *bulk* e (b) monocamada de MoS₂. As linhas pontilhadas horizontais indicam o nível de Fermi, as setas indicam os *gaps* de energia. O topo da banda de valência aparece em curvas azuis, e o fundo da banda de condução aparece em curvas verdes [adaptado da referência [2]].

Análises dos espectros de fotoluminescência obtidos de amostras de MoS₂, sugerem que o forte sinal PL está associado com a monocamada deste cristal. Como é possível observar na figura 2.10, os sinais PL das bicamadas e quadricamadas são consideravelmente mais fracos que os da monocamada, e nenhum sinal significativo é detectado para o *bulk* de MoS₂ [14].

Os dois picos PL observados a cerca de 670 e 627, correspondem a transições diretas de éxcitons A (~1,85 eV) e B (~1,97 eV). A diferença de energia desses éxcitons é devido ao acoplamento spin-orbita da banda de valência [14].

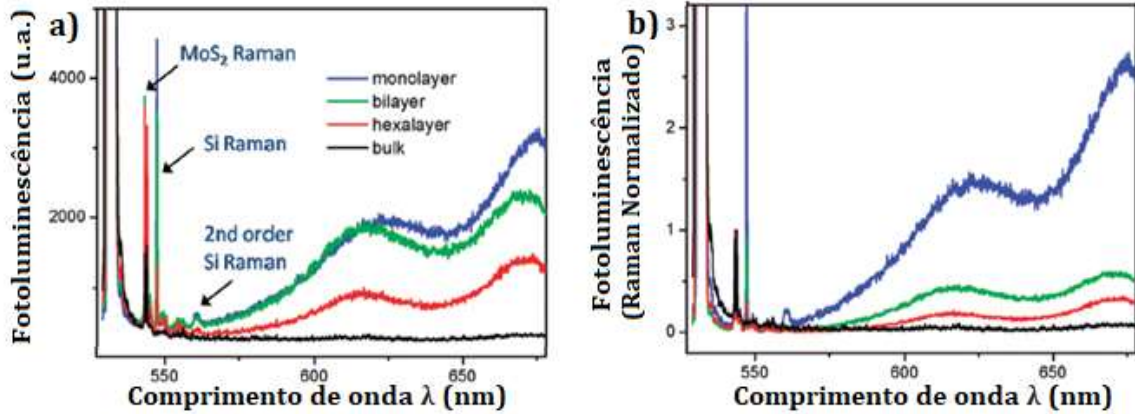


Figura 2.10: Fotoluminescência do MoS₂ com dependência do número de camadas. a) espectro de luminescência da monocamada (azul), bicamada (verde), hexacamada (vermelho) e *bulk* (preto). b) Espectro normalizado [14].

Além do forte sinal de fotoluminescência, três modos Raman podem ser observados nos espectros: o primeiro pico corresponde a excitação do modo Raman do MoS₂ em 408cm^{-1} , os outros dois picos são modos Raman de segunda ordem do substrato de Silício. O forte sinal observado em 532cm^{-1} é devido ao espalhamento elástico da radiação do laser. Não é observada fotoluminescência no *bulk* de MoS₂. Para camadas ultrafinas, onde o efeito do campo é relativamente menor, as intensidades de fotoluminescência e Raman mostram uma relação inversa com o número de camadas [14].

Geralmente, com o aumento da temperatura, a intensidade PL de semicondutores diminui, alargando o pico, o que não é diferente para o MoS₂. Como podemos ver na figura 2.11, a intensidade PL do MoS₂ diminui com o aumento da temperatura, independentemente do número de camadas, assim como no caso de monocamadas de MoSe₂ e outros semicondutores convencionais [15].

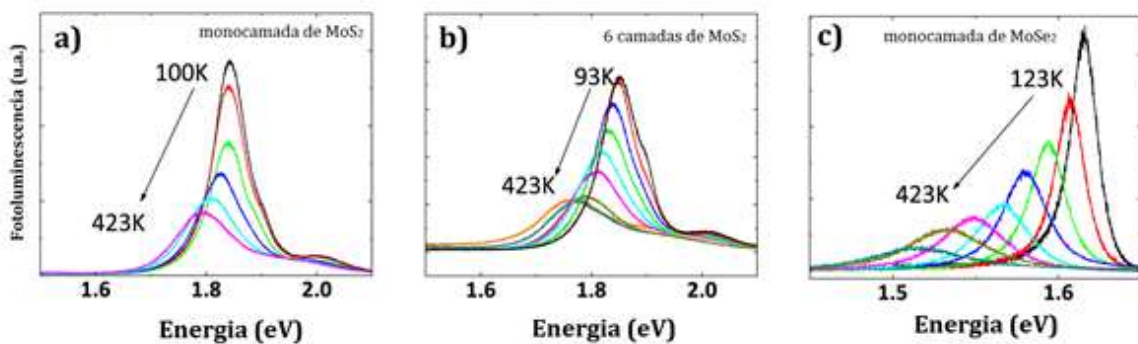


Figura 2.11: Fotoluminescência dependente da temperatura (a) para monocamadas de MoS₂ (b) para 6 camadas de MoS₂ e (c) para monocamadas de MoSe₂ [adaptado da referência [15]].

A supressão na intensidade PL e o alargamento do pico são normalmente atribuídos ao aumento de processos de recombinação não radioativa de elétron-buraco, reduzindo a probabilidade de transição radioativa [15].

2.3 Métodos de Obtenção de Monocamada

Assim como o grafite que dá origem ao grafeno, o cristal *bulk* de MoS₂ é naturalmente abundante e sua estrutura cristalina configura-se em camadas empilhadas epitaxialmente. Devido a essa propriedade estrutural, técnicas utilizadas para o crescimento/deposição do grafeno podem ser efetivamente aplicadas para obtenção de monocamadas de TMDs.

Desde que o grafeno foi isolado pela primeira vez, muitos outros métodos de obtenção de materiais 2D têm sido desenvolvidos. Cristais bidimensionais podem ser obtidos de materiais tridimensionais ou crescidos artificialmente. A escolha do método vai depender da aplicação que o material se destina. As recentes pesquisas tem usado diferentes métodos para sintetizar camadas de 2H-MoS₂, o métodos top-down, por exemplo, onde se encaixam a esfoliação mecânica, a esfoliação química e a esfoliação líquida, e métodos bottom-up, os quais podemos citar o CVD, Sputtering e a Deposição por Laser Pulsado (PLD) [16].

Neste trabalho utilizou-se a técnica de esfoliação mecânica por ser a mais simples e que atende nossos objetivos. Quanto aos outros métodos mais complexos de deposição/crescimento de monocamadas, como o CVD e a esfoliação líquida, por exemplo, são técnicas que envolvem um maior número de variáveis de controle, como altas temperaturas, fluxo de gases especiais e reagentes, e que requer um elevado número de etapas para obter as rotas corretas de crescimento. Quanto ao PLD, comparado com os filmes obtidos por esfoliação mecânica e CVD, os filmes obtidos por PLD costumam ter uma fraca emissão PL para monocamadas [16].

2.3.1 Esfoliação Mecânica

A esfoliação mecânica é um dos métodos mais utilizados para a síntese/deposição de monocamadas de TMDs. Esse método é possível porque as ligações entre camadas do MoS₂ são bastante fracas, dominadas principalmente, por

interações de van der Waals, bem como devido as fortes ligações intra-camadas [4]. A esfoliação mecânica é uma técnica relativamente simples, rápida e de baixo custo, quando comparadas às demais, e a que obtém as nanofolhas de melhor qualidade cristalina e, portanto, melhores propriedades elétrico-ópticas. Com o uso desta técnica pode-se estudar o desempenho da monocamada de MoS₂ em dispositivos, assim como o grafeno foi estudado.

Na esfoliação mecânica, um pequeno cristal *bulk* de MoS₂ é colocado na parte colante de uma fita adesiva específica. Disso, segue-se repetidas dobras e desdobramentos da fita para produzir flocos ao longo da superfície da fita. Após esfoliar uma pequena amostra de *bulk*, por em média 3 vezes, as regiões esfoliadas são então pressionadas sobre a superfície de substratos desejados. A figura 2.12 mostra um esquema passo-a-passo deste método.

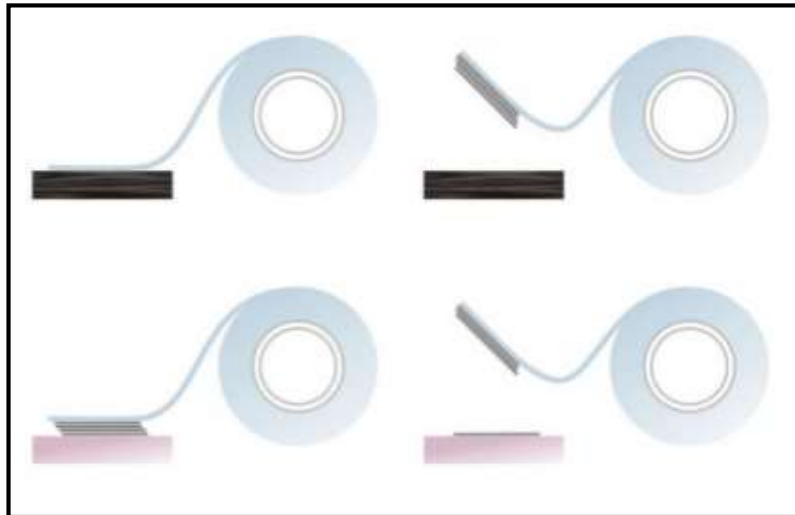


Figura 2.12: Método de esfoliação mecânica. Inicialmente a fita colante entra em contato com o cristal, ao desprender-se, arranca flocos de MoS₂, em seguida coloca-se a fita com o flocos sobre o substrato escolhido, pode ser feita uma leve pressão em cima para uma possível melhor aderência, e retira-se a fita, descamando o flocos[17].

Dependendo do substrato utilizado, as mono e poucas camadas de MoS₂ podem exibir ou não um maior contraste óptico quando observadas por microscopia óptica. Quanto maior estes contrastes, mais evidentes ficam as mono- e poucas camadas na superfície do substrato, facilitando sua detecção. Muitas pesquisas, utilizando o silício como substrato, relatam a importância da espessura do filme de SiO₂, uma vez que o aumento da espessura desse filme melhora o contraste entre monocamada e substrato.

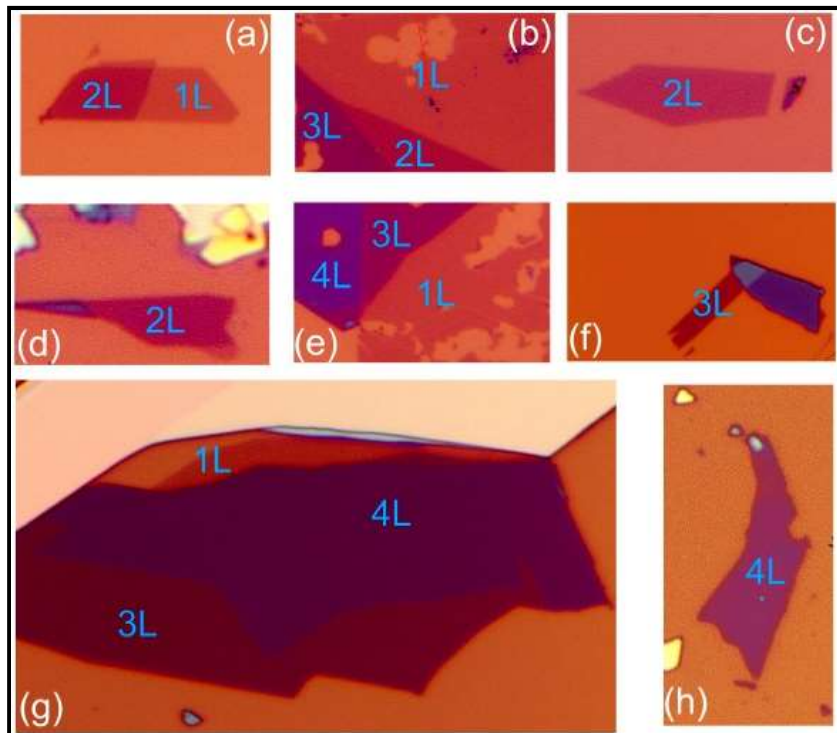


Figura 2.13: (a)-(h) Imagens óticas de diferentes números de camadas de MoS₂ esfoliadas sobre 285nm de SiO₂ [10].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Para a obtenção das amostras, usou-se dois tipos de substratos, os de vidro com dimensão de, aproximadamente, 1cm^2 , e os substratos de silício com um filme fino de 300nm de SiO_2 e dimensão de $0,16\text{cm}^2$, em média. A figura 3.1 mostra alguns dos substratos de SiO_2/Si e Vidro utilizados.

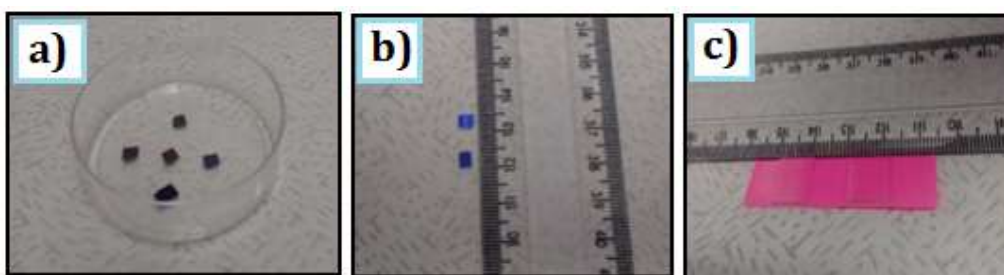


Figura 3.1:(a-b) Substratos de SiO_2/Si (c) Substratos de vidro.

Com a intenção de maximizar o número de monocamadas esfoliadas, foram depositados filmes de PVA (poliacetato de vinila) e PMMA (polimetil-metacrilato), polímeros transparentes na região do visível do espectro eletromagnético, sobre os substratos de vidro. Além de proporcionar um melhor contraste óptico entre as monocamadas de MoS_2 e o substrato, estes polímeros também podem ser utilizados para a transferência da monocamada de um substrato para outro. Foi utilizado PVA $0,09\text{ g/ml}$ diluído em água mais álcool isopropílico, numa proporção de 50% para cada.

Para obter o MoS_2 bidimensional foram utilizados cristais *bulk* de 2H-MoS_2 adquiridos da empresa SPI Supplies, figura 3.2.

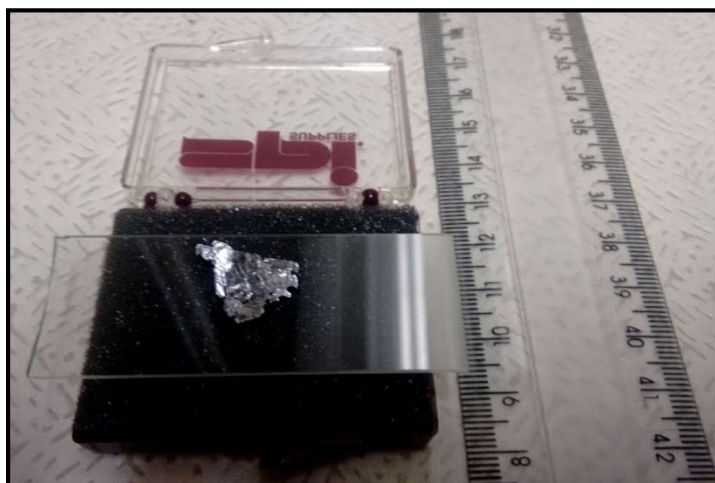


Figura 3.2: Cristal *bulk* de 2H-MoS₂(SPI Supplies).

Foram usadas dois tipos de fitas colantes, obtidas da Companhia Nitto-Denko, específicas para a esfoliação dos TMDs. A fita A (menos aderente) que teoricamente seria de melhor utilização para substratos de Si, e a fita B (mais aderente) com melhor desempenho para substratos poliméricos.



Figura 3.3: Amostra de uma das fitas colante utilizadas para a esfoliação do MoS₂.

Anteriormente, houve a tentativa de utilizar um mesmo tipo de fita comumente usada para a esfoliação do grafeno, mas esta mostrou um alto grau de aderência, arrancando grandes flocos *bulk*, de modo que não conseguimos obter resultados satisfatórios desta esfoliação.

3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.2.1 Preparo e Limpeza das Amostras

Para preparar as amostras de monocamadas de MoS_2 , precisávamos primeiramente fazer a limpeza dos substratos de SiO_2/Si e o vidro.

Os substratos de SiO_2/Si e vidro foram colocados em béquer de plásticos e lavados em álcool etílico (99,5%), acetona (99,5%) e água deionizada. A limpeza ocorreu conforme os seguintes passos:

- 1º - Sonificação em acetona por 3 minutos
- 2º - Sonificação em água deionizada por 2 minutos.
- 3º - Sonificação em álcool por 3 minutos.
- 4º - Sonificação em água deionizada por 2 minutos.

Uma vez concluída a limpeza, filmes de PVA (ou PMMA) foram depositados sobre os substratos de vidro por spin coating, usando o modelo WS-650MZ-23NPP/UD3, exibido na figura 3.4.



Figura 3.4: Equipamento de spin coating

Como o PVA e PMMA apresentavam viscosidades diferentes, os valores de rotação foram diferentes. Para o PVA usamos a seguinte sequência de rotação:

- Step1: velocidade de rotação de 450 rpm, tempo de 15 segundos e aceleração de 300 rad/s.

- Step2: Velocidade de rotação de 4000 rpm, tempo de 20 segundos e aceleração de 300 rad/s

Terminado o crescimento do filme de PVA (ou PMMA), as amostras foram aquecidas em um hot-plate à temperatura de 120°C por 10 minutos. Após essa etapa os substratos foram reservados para a esfoliação mecânica do MoS₂. Assim como os substratos de vidro, os substratos de SiO₂/Si passaram pelo mesmo processo de limpeza.

3.2.2 Esfoliação

Uma pequena porção *bulk* de MoS₂ foi envolvido pela parte colante da fita adesiva B e pressionada de ambos os lados afim de esfoliar este material, em seguida, mais duas a três esfoliações foram feitas dos pedaços de fita inicialmente em contato com o *bulk*. A figura 3.5 a seguir, mostra o passo a passo do método de esfoliação mecânica do MoS₂. Nesta ocasião o substrato utilizado foi o de SiO₂/Si. Apesar da fita adesiva A ser a mais recomendada para este material, as melhores amostras foram obtidas com o uso da fita adesiva B, tanto para o substrato de SiO₂/Si quanto para os substratos poliméricos.

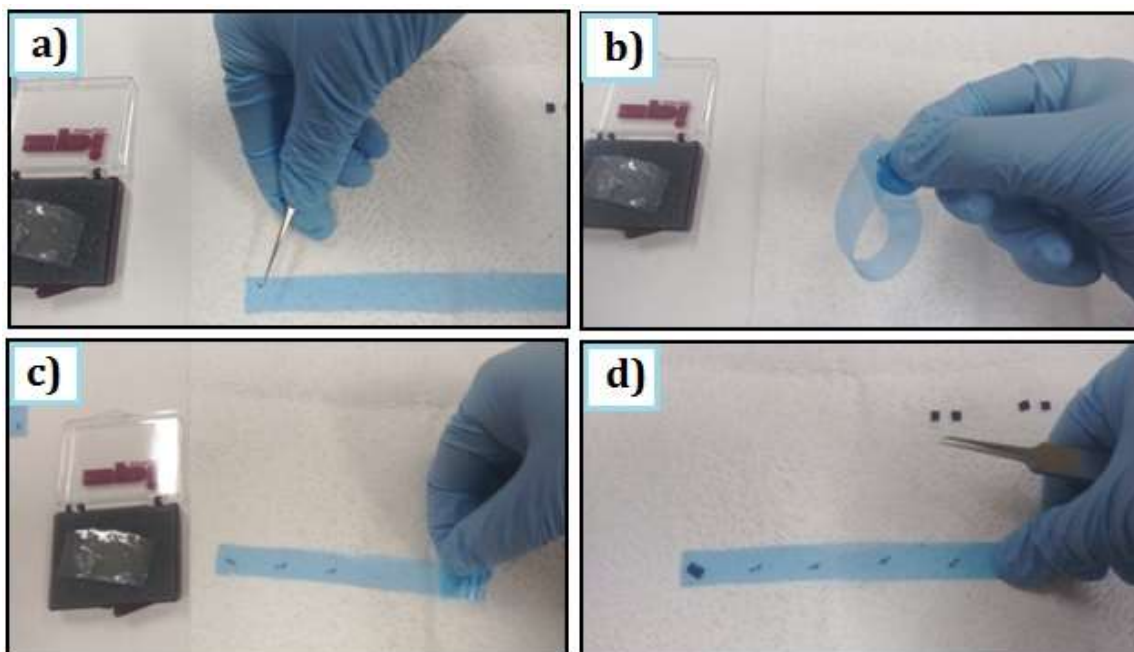


Figura 3.5: Esfoliação mecânica de uma pequena porção *bulk* de MoS₂. a) É depositada sobre a parte colante da fita adesiva uma porção *bulk*, b) pressiona-se a porção contra outra parte colante da fita, separando-as em seguida. c) pressionando e separando esses pequenos flocos sucessivamente. d) o substrato é disposto sobre o floco esfoliado e pressionado contra a fita (ou vice-versa).

3.2.3 Caracterização

Um microscópio ótico foi usado para localizar as possíveis monocamadas de MoS₂. Uma vez localizadas as regiões com monocamadas, realizou-se medidas de espectroscopia Raman para confirmação da fase bidimensional por meio do espectro dos modos vibracionais característicos da monocamada de MoS₂.

Uma vez confirmado o caráter de monocamada, bicamada e até tricamada das amostras, estas, por meio de colaboradores do Departamento de Química da Universidade Federal de Pernambuco, foram expostas à radiação gama. Medidas de fotoluminescência, também em colaboração, foram realizadas no Instituto de Física da Universidade Estadual de Campinas.

3.2.3.1 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman das amostras de MoS₂ foram obtidos no Laboratório de Espectroscopia Raman do Núcleo de Física Aplicada do Instituto de Física da UnB. As medidas de espectroscopia foram realizadas usando como fonte de excitação um laser com comprimento de onda de 532 nm, modelo Verdi G – Coherent, com uma potência de 10 mW à temperatura ambiente. A janela espectral usada foi de 200 a 600 cm⁻¹, frequentemente com 6 acumulações de 10 segundos. Os espectros Raman foram obtidos utilizando-se o monocromador triplo Jobin-Yvon, modelo T64000, no modo micro-Raman com objetivas de 50x e 100x. A luz espalhada foi analisada por um detector CCD refrigerado com nitrogênio líquido. A figura 3.6 mostra imagens do equipamento de espectroscopia Raman utilizado.



Figura 3.6: Equipamento de espectroscopia Raman.

3.2.3.2 Irradiação gama

Após as amostras de $\text{MoS}_2/\text{PVA}/\text{Vidro}$ e $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ serem analisadas por espectroscopia Raman, elas foram enviadas ao departamento de Energia Nuclear da Universidade de Pernambuco, onde foram irradiadas. A figura 3.7 mostra o equipamento utilizado, o Irradiador Co-60 Novo (Gammacell 220 Excel) do laboratório GamaLab.



Figura 3.7: IrradiadorCo-60 Novo (Gammacell 220 Excel)

As amostras foram irradiadas com as seguintes doses: 1kGy, 5kGy, 10kGy, 20kGy e 40kGy. O tempo de exposição à radiação gama foi calculado pela equação (3.1), que relaciona a dose em unidade de Gray e o tempo de exposição das amostras. Lembrando que 1kGy equivale, no sistema internacional de unidades, a 1J/g, e a energia do fóton de radiação gama é da ordem de MeV.

$$Dose = 0,6402T + 2,8908 \quad (3.1)$$

Tabela 3.1: de valores de doses como tempo de exposição correspondente.

Dose (Gy)	Tempo de exposição (hora, minuto, segundo)
1k	25min, 28 s
5k	2h, 10min, 6s
10k	4h, 20min, 16s
20k	8h, 40min, 36 s
40k	17h, 21min, 17s

3.2.3.3 Fotoluminescência

As medidas de Fotoluminescência foram realizadas com um criostato de dedo frio (CryoVac) (10-12 K), usando um laser de estado sólido de 405 nm, e uma objetiva 100x com *spot size* de 1 μm , e que é mostrado na figura 3.8. Um monocromador da Andor de 50 cm (Shamrock 500i) com grade de difração de 600 linhas/mm acoplado a um detector tipo CCD de Si. Utilizou-se também um atuador, para movimentar as amostras no plano xy , possibilitando a medida em diferentes posições.

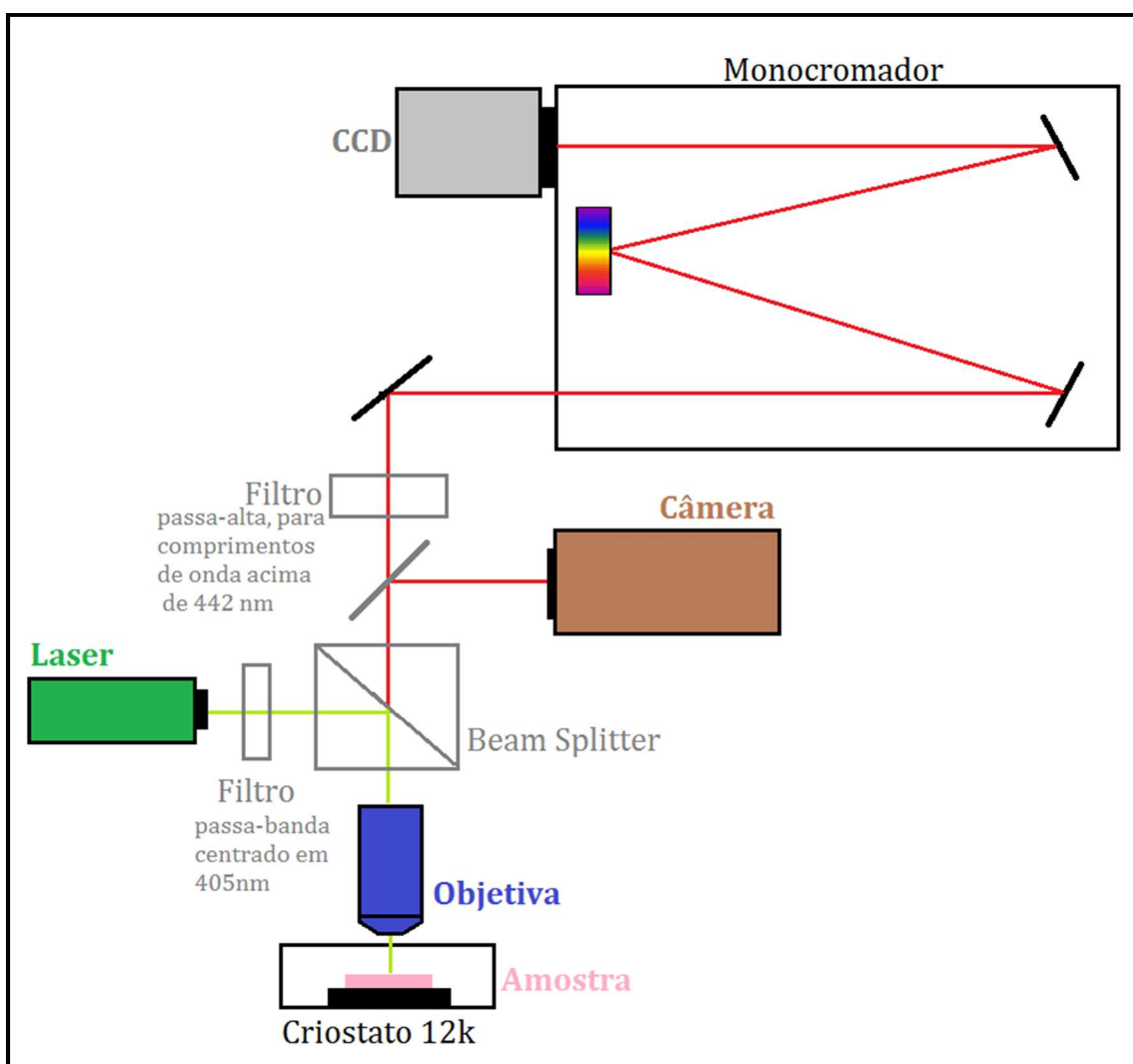


Figura 3.8: Esquema do equipamento de Fotoluminescência.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ANÁLISE POR MICROSCOPIA ÓTICA E ESPECTROSCOPIA

Foram obtidas várias amostras de MoS₂ em forma de monocamada, bicamada, tricamada e *bulk*. Análises de microscopia ótica e espectroscopia Raman confirmaram o caráter bidimensional do MoS₂. Tanto nas amostras de MoS₂/PMMA/Vidro, MoS₂/PVA/Vidro quanto na amostra de MoS₂/SiO₂/Si, as posições relativas dos modos vibracionais principais E_{2g}¹ e A_{1g}, assim como a diferença de frequência ($\Delta\omega$) entre eles, mostraram-se em concordância com as referências bibliográficas para o comportamento vibracional do MoS₂, quando reduzido a poucas camadas [10, 18].

Medidas de fotoluminescência mostraram a variação da intensidade e energia dos picos X, A e B na monocamada de dissulfeto de molibdênio quando exposta ou não à irradiação gama, foram variados os valores das doses aplicadas e também a potência do laser utilizado.

4.1.1 Monocamadas e multicamadas de MoS₂/PMMA/Vidro

É possível observar nas figuras a seguir os espectros Raman e as imagens óticas das principais amostras de MoS₂ obtidas por esfoliação mecânica.

A figura 4.1 mostra os espectros Raman de MoS₂, na forma *bulk* e com 1, 2 e 3 camadas, depositado sobre PMMA/Vidro. Como se esperava, a variação da posição dos picos E_{2g}¹ e A_{1g} é observado em função do número de camadas do cristal de MoS₂.

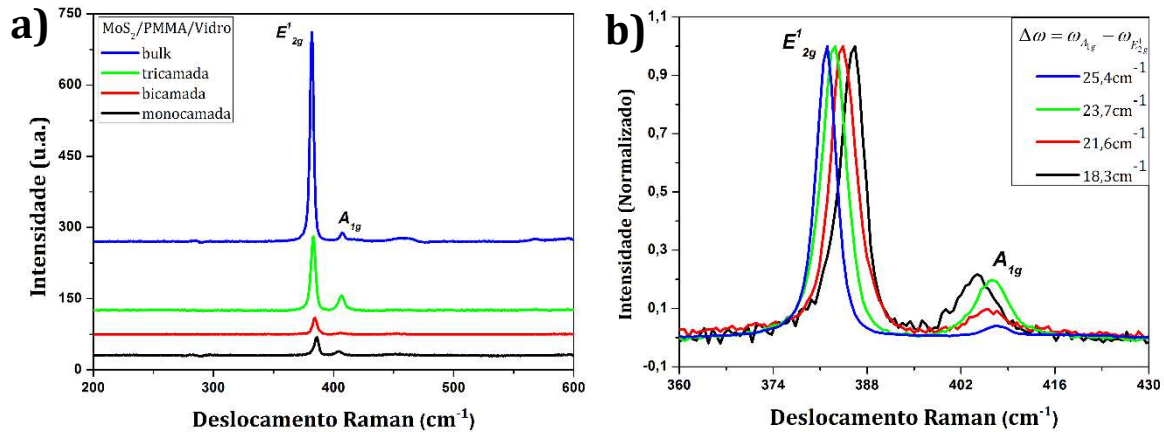


Figura 4.1: Espectro Raman de amostras de MoS₂/PMMA/Vidro. Dependência da posição dos modos E'_{2g} e A_{1g} com o número de camadas do MoS₂. a) 200 a 600 cm⁻¹ e b) 360 a 430 cm⁻¹.

No espectro do MoS₂ *bulk*, o modo E'_{2g} apresenta um pico intenso em aproximadamente 381,9 cm⁻¹ que se desloca para o azul com a redução do número de camadas. O pico A_{1g} aparece com intensidade muito discreta em, aproximadamente, 407,3 cm⁻¹, deslocando-se para o vermelho com a redução do número de camadas. Na figura 4.1b, o valor da diferença de frequência ($\Delta\omega$) entre os modos A_{1g} e E'_{2g} nos revela o número de camadas obtidas em cada medida. Essa diferença oscila entre 25,4 cm⁻¹ para o *bulk*, 23,7 cm⁻¹ para tricamadas, 21,6 cm⁻¹ para bicamada, chegando a 18,3 cm⁻¹ para monocamada. Estes valores corroboram com os referenciais teóricos e experimentais encontrados na literatura especializada [10].

Yulu Liu *et al* sugerem que a redução da intensidade relativa do modo A_{1g} está relacionada com a configuração de polarização da luz incidente e espalhada do laser, discutida em detalhes no capítulo 2. Isso é, o tensor Raman do modo A_{1g} não é permitido (igual a zero) sob a polarização YX [18].

Na tabela 4.1 estão descritas as posições dos picos E'_{2g} e do espectro anterior, assim como a diferença de frequência entre eles. Os valores foram obtidos por FWHM (largura à meia altura) dos picos característicos.

Tabela 4.1: Valores das frequências dos picos característicos de *bulk* e 1, 2 e 3 camadas de MoS₂/PMMA/Vidro.

MoS₂/PMMA/Vidro			$\Delta \omega$
Frequência (cm⁻¹)	E¹_{2g}	A_{1g}	$\omega_{A_{1g}} - \omega_{E_{2g}^1}$
Monocamada	386,6	404,9	18,3
Bicamada	384,4	406,0	21,6
Tricamadas	383,0	406,7	23,7
Bulk	381,9	407,3	25,4

As posições que os picos E¹_{2g} e A_{1g} assumem estão em acordo com a média dos valores observados nos referenciais teóricos para mono e multicamadas de MoS₂ [10, 18].

Observa-se na figura 4.2 a variação do número de camadas pelo contraste óptico entre o substrato e o dissulfeto de molibdênio. As regiões mais brilhantes de cor azul claro acentuado são multicamadas com $\Delta\omega$ maior que 25 cm⁻¹, caracterizando estas regiões como *bulk*. Nos pontos destacados como monocamada, bicamadas e tricamadas, nota-se que com a redução do número de camadas o contraste óptico entre o substrato e o MoS₂ também diminui. Esse contraste pode ser otimizado com o uso de um microscópio óptico com luz polarizada.

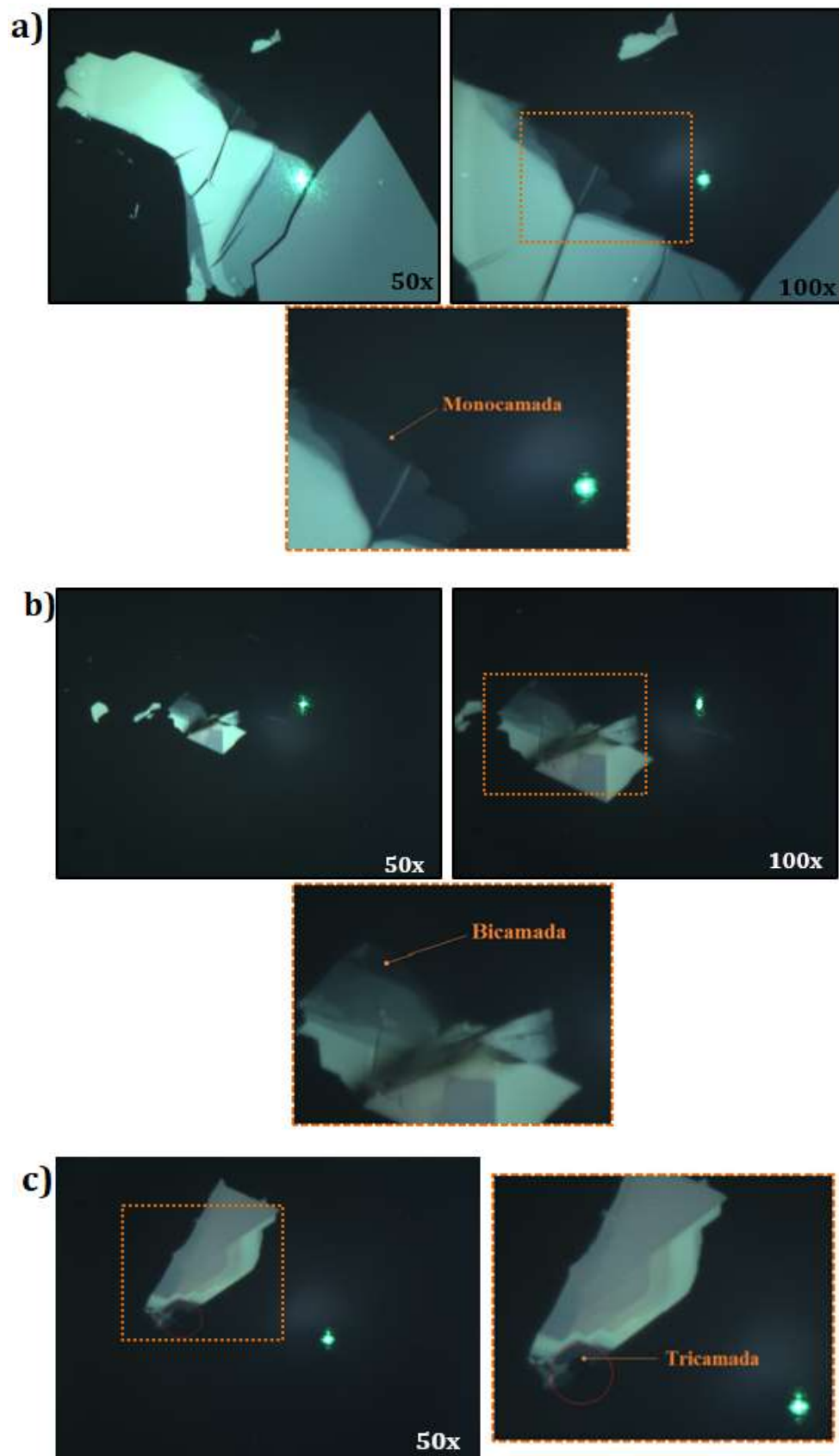


Figura 4.2: Imagem óptica do MoS₂/PMMA /Vidro com uso das objetivas 50x e 100x mapeando a localização das mono- e multicamadas a) Região com monocamada, b) região com bicamada e c) região com tricamada.

4.1.2 Monocamadas e multicamadas de MoS₂/PVA/Vidro e MoS₂/SiO₂/Si

Os espectros Raman das figuras 4.3 e 4.4 foram obtidos de amostras MoS₂/PVA/Vidro e MoS₂/SiO₂/Si, respectivamente. Nestas medidas usou-se as mesmas configurações de análise das amostras anteriores, exceto a mudança na configuração de polarização da luz incidente. Nesse sentido, a configuração de polarização XX foi adicionada para maximizar a intensidade do modo vibracional A_{1g} e facilitar o estudo, uma vez que, nos espectros das amostras MoS₂/PMMA/Vidro, o pico de A_{1g} apresentou baixas intensidades, dificultando uma observação mais evidente do $\Delta\omega$.

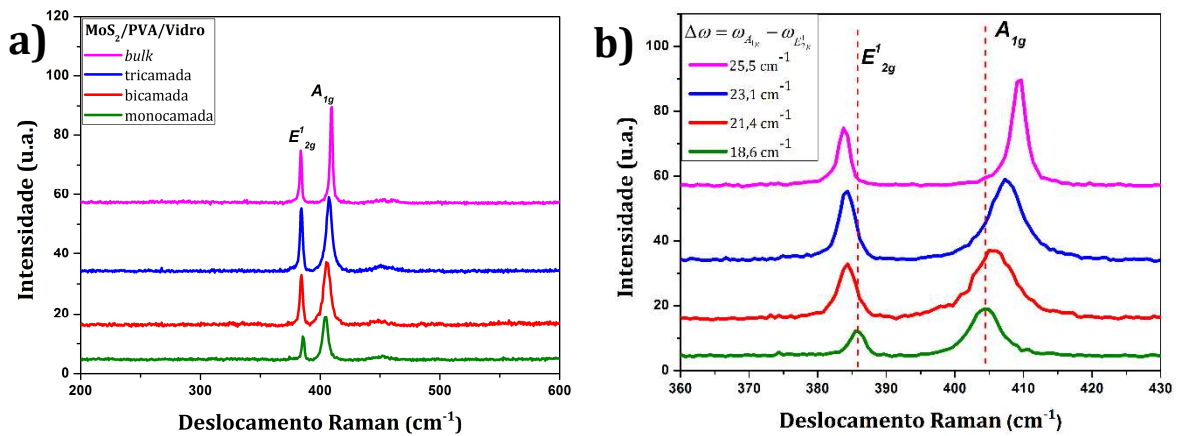


Figura 4.3: Espectro Raman de amostras de MoS₂/PVA/Vidro. Dependência da posição dos modos E_{2g}¹ e A_{1g} com o número de camadas do MoS₂. a) 200 a 600 cm⁻¹ e b) 360 a 430 cm⁻¹.

As medidas de espectroscopia Raman também confirmaram êxito na obtenção de mono e multicamadas de MoS₂ sobre filmes de PVA. Verifica-se na figura 4.3b que os picos dos modos característicos em substrato de PVA/Vidro se assemelham aos obtidos nos espectros do PMMA/Vidro, concordando com os dados experimentais das referências [10, 18]. É observado que, da configuração de monocamada para *bulk*, o aumento do $\Delta\omega$ chega a 7 cm⁻¹, aproximadamente.

Os espectros Raman de mono, bi e tricamadas de MoS₂ depositadas sobre SiO₂/Si estão na figura 4.4. As posições dos modos vibracionais característicos, nesse novo substrato, seguem o mesmo padrão de comportamento dos modos observados nos outros dois substratos poliméricos. Portanto, os diferentes substratos utilizados mostraram não ter influência sobre os modos Raman E_{2g}¹ e A_{1g}. Na figura 4.4, além dos picos do MoS₂, há o pico do silício, em ~521 cm⁻¹.

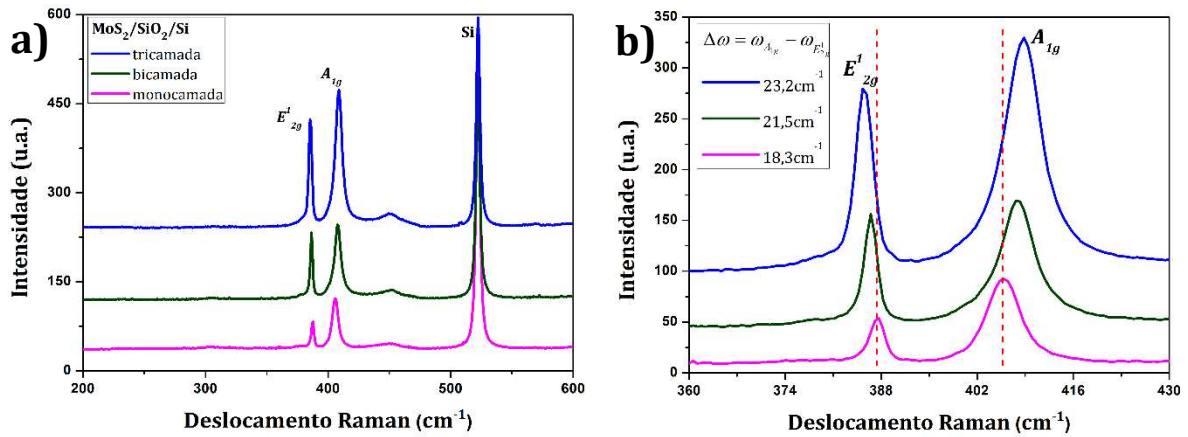


Figura 4.4: Espectro Raman de amostras de $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$. Dependência da posição dos modos E^{1}_{2g} e A_{1g} com o número de camadas do MoS_2 . a) 200 a 600 cm^{-1} e b) 360 a 430 cm^{-1} .

As tabelas 4.2 e 4.3 mostram as relativas posições dos picos E^{1}_{2g} e A_{1g} do espectro de $\text{MoS}_2/\text{PVA}/\text{Vidro}$ e $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$, respectivamente. A diferença de frequência entre os picos é especificada nas tabelas.

Tabela 4.2: Valores das frequências dos picos característicos de *bulk* e 1, 2 e 3 camadas do $\text{MoS}_2/\text{PVA}/\text{Vidro}$.

$\text{MoS}_2/\text{PVA}/\text{Vidro}$			$\Delta \omega$
Frequência (cm^{-1})	E^{1}_{2g}	A_{1g}	$\omega_{A_{1g}} - \omega_{E^{1}_{2g}}$
Monocamada	385,7	404,3	18,6
Bicamada	384,3	405,7	21,4
Tricamadas	384,3	407,4	23,2
<i>Bulk</i>	383,8	409,3	25,5

Tabela 4.3: Valores de frequências dos picos característicos de *bulk* e 1, 2 e 3 camadas de $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$.

$\text{MoS}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$			$\Delta \omega$
Frequência (cm^{-1})	E^{1}_{2g}	A_{1g}	$\omega_{A_{1g}} - \omega_{E^{1}_{2g}}$
Monocamada	387,5	405,8	18,3
Bicamada	386,4	407,9	21,5
Tricamadas	385,6	408,8	23,2
<i>Bulk</i>	384,4	409,4	25

O valor relativo dos picos E_{2g}^1 e A_{1g} , para os dois últimos substratos, está dentro do padrão esperado, com o $\Delta\omega$ seguindo a mesma regularidade.

As figuras 4.5 e 4.6, assim como a figura 4.2, também foram obtidas por microscopia óptica. Elas exibem regiões com mono-, bi- e tricamadas de MoS_2 depositado sobre PVA/Vidro e SiO_2/Si , respectivamente.

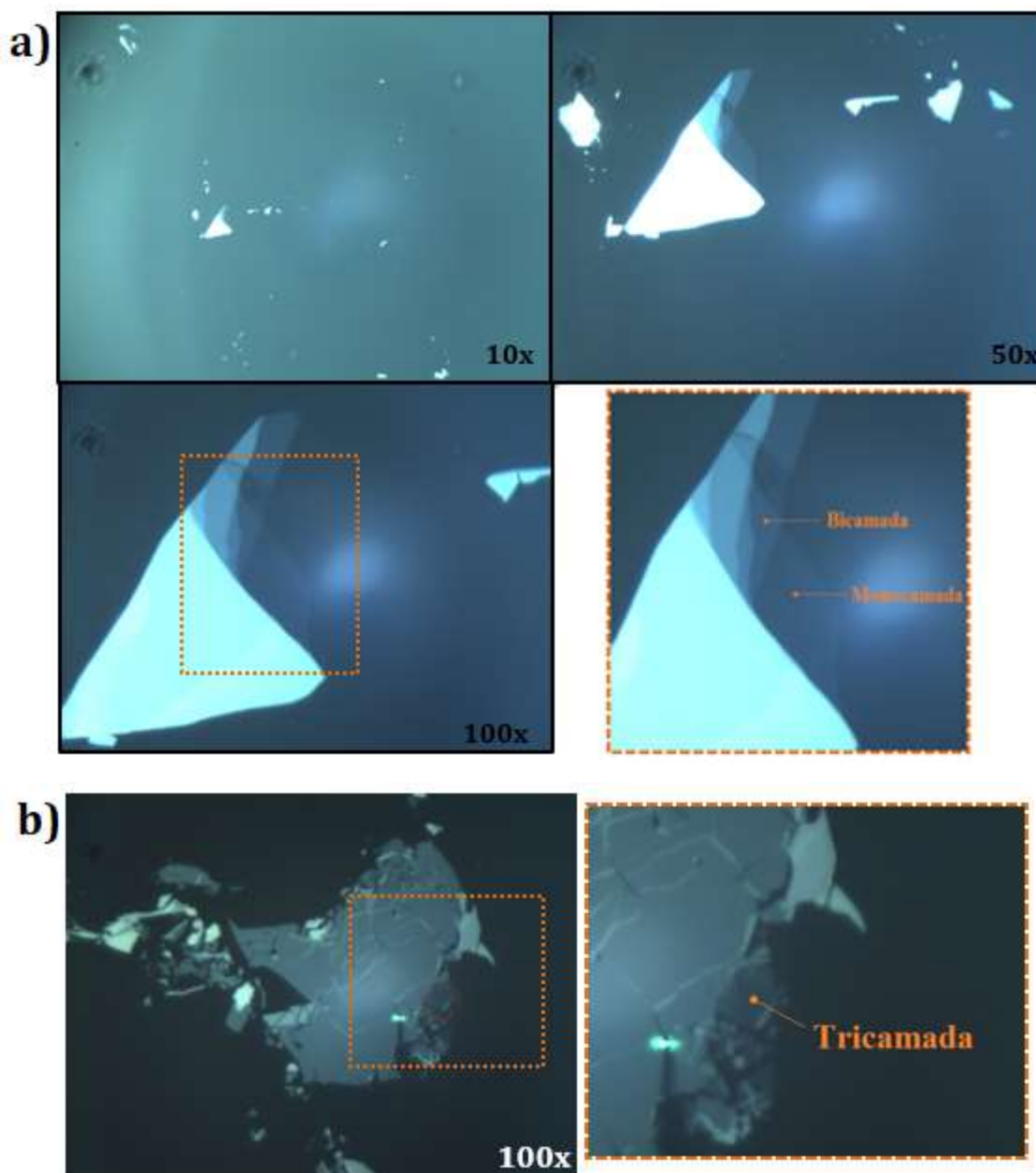


Figura 4.5: Imagem microscópica do $MoS_2/PVA/Vidro$ com uso das objetivas 10x, 50x e 100x, mapeando a localização das mono e multicamadas. a) Região com monocamada e bicamada, e b) região com tricamada.

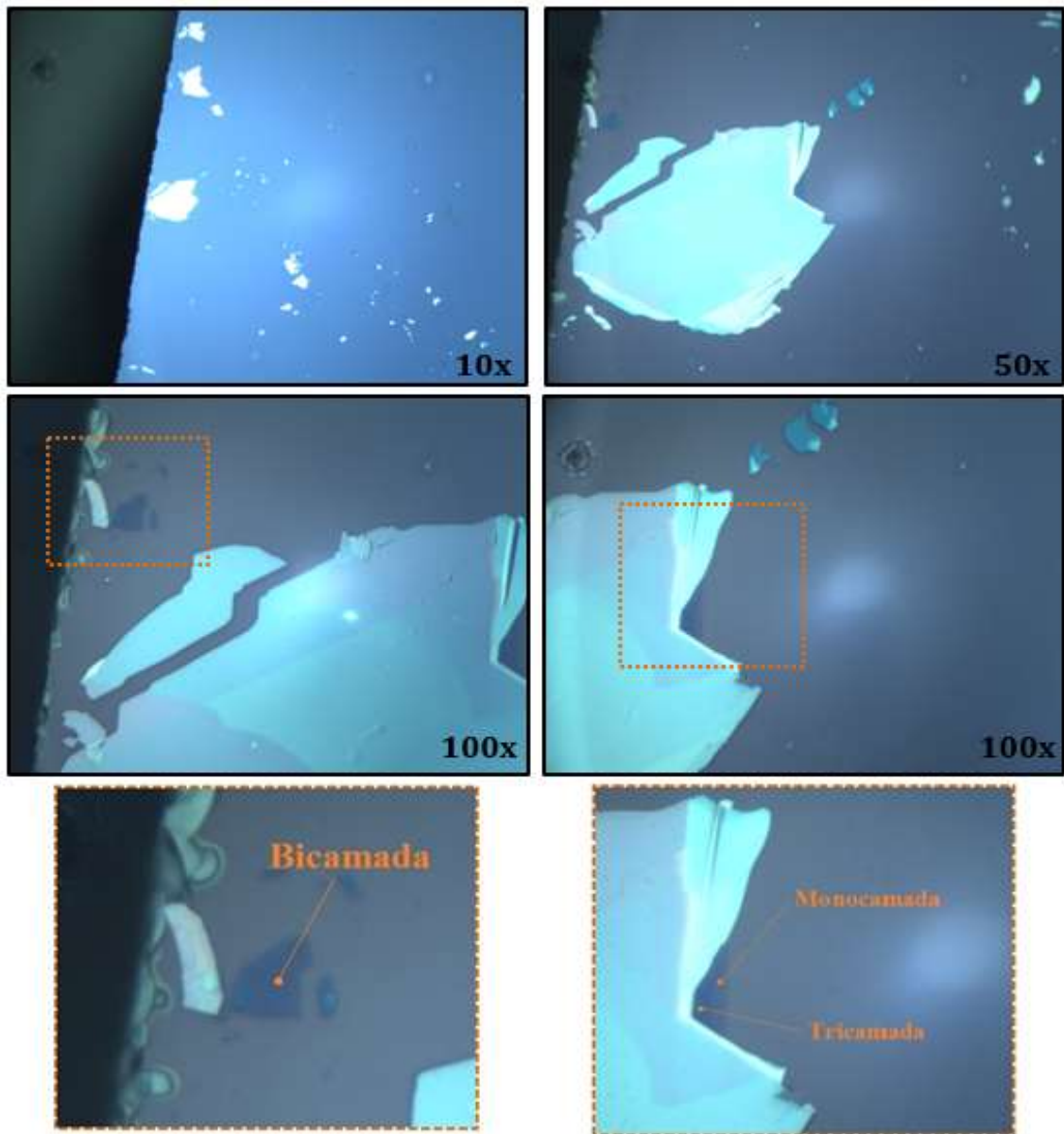


Figura 4.6: Imagem microscópica do $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ com uso das objetivas 10x, 50x e 100x, mapeando a localização das mono e multicamadas. A esquerda, região com monocamada e tricamada, e a direita região com bicamada.

Observa-se que as amostras com filmes poliméricos apresentam contrastes ópticos semelhantes quando variado o número de camadas do MoS_2 . Um contraste óptico um pouco mais distinto, é verificado na amostra de $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$. Nela as monocamadas apresentam uma tonalidade voltada não mais para o azul, mas sim para o lilás, o que gera um contraste óptico um pouco melhor entre monocamada e substrato, e facilita a observação.

Analisando o modo LA(M) do MoS_2 , observa-se que, dependendo do tipo de substrato utilizado, este modo apresenta diferentes comportamentos quando variam o

número de camadas. No substrato de PVA/Vidro, por exemplo, o modo LA(M) não mostrou nenhum padrão ou regularidade na mudança de posição, quando comparados os espectros do *bulk*, mono-, bi- e tricamada. No substrato de SiO₂/Si, a variação do número de camadas do MoS₂ não causou nenhuma mudança significativa na posição do modo LA(M). Já no caso do substrato de PMMA/Vidro, foi observado um padrão no deslocamento do modo longitudinal acústico, situando nas seguintes posições: 457cm⁻¹ para *bulk*, 455 cm⁻¹ para tricamada, 453 cm⁻¹ para bicamada e 451 cm⁻¹ para monocamada. Esses dados mostram um deslocamento significativo deste modo quando reduzido o número de camadas do MoS₂. Essas mudanças no comportamento dos picos LA(M) sugerem que, possivelmente, o tipo de substrato utilizado tem influência neste modo acústico. Quando se verifica este modo nas literaturas, o seu deslocamento não costuma estar associado à variação do número de camadas [7], [8], [10]. Logo, a investigação do modo LA(M) em multicamadas de MoS₂/PMMA/Vidro torna-se interessante para pesquisas futuras.

Nossos resultados, obtidos por espectroscopia Raman, estão em concordância com o que tem sido relatado na literatura para o comportamento dos modos vibracionais E¹_{2g} e A_{1g}, quando variado o número de camadas do MoS₂.

4.1.3 Análise por Microscopia de Força atômica (AFM)

Depois de confirmado o número de camadas das amostras de MoS₂/PVA/Vidro por espectroscopia Raman, medidas de AFM foram realizadas em uma região de monocamada e multicamadas. A imagem ótica dessa região está na figura 4.7.

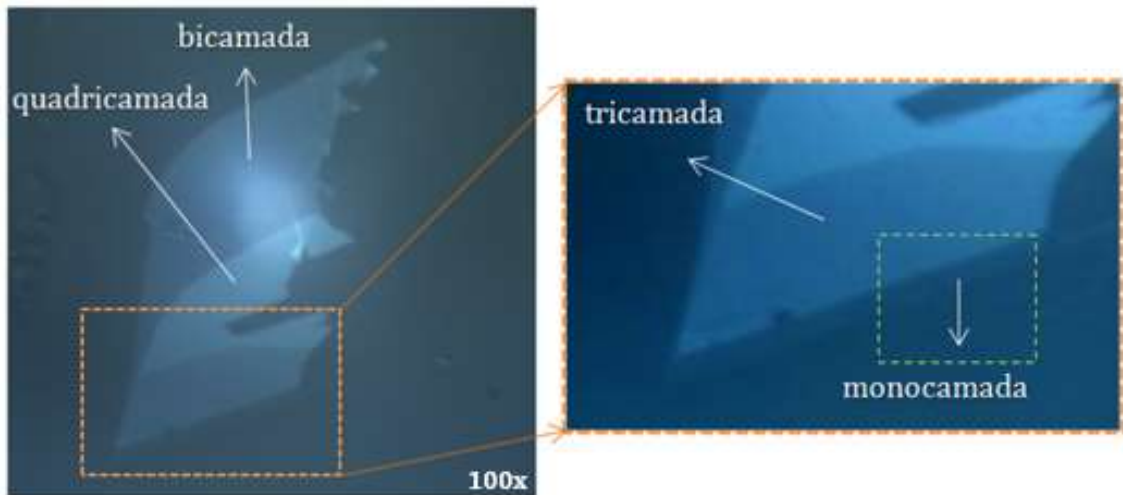


Figura 4.7: Imagens obtidas por microscopia ótica de mono e multicamadas de MoS₂. Utilizou-se uma objetiva 100x (à esquerda) com ampliação (à direita) para melhor visualização das regiões de destaque. O detalhe quadrado pontilhado na figura ampliada representa a região onde foi realizada o AFM.

A figura 4.7 exibe uma amostra de MoS₂ que contém regiões de 1, 2, 3 e 4 camadas. Utilizou-se esta amostra para, com o auxílio do AFM, estimar a altura da monocamada.

Imagens da região destacada acima foram obtidas por microscopia de força atômica como mostram as figuras 4.8 e 4.9.

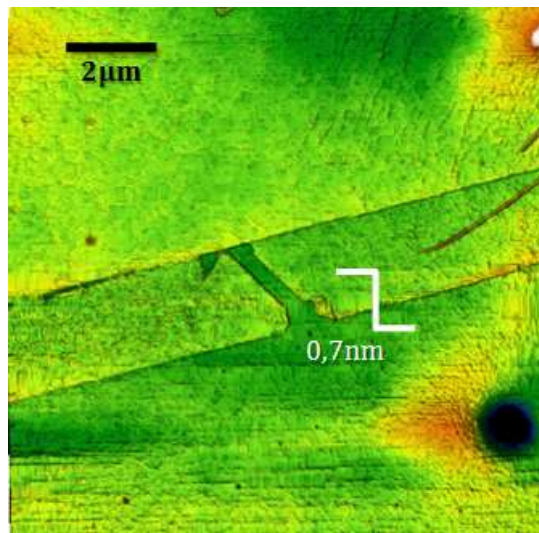


Figura 4.8: Imagem bidimensional obtida por AFM, com destaque para o degrau da monocamada com ~0,7 nm de altura.

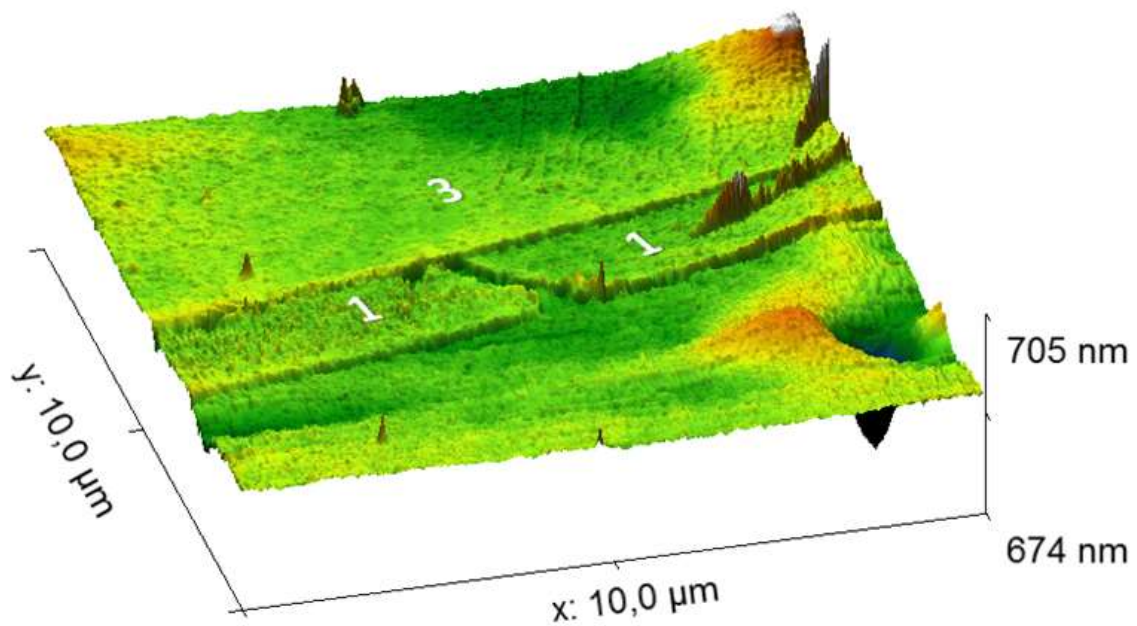


Figura 4.9: Perfil tridimensional de monocamada e tricamada de MoS₂ obtidas por AFM.

Um perfil de altura é exibido na figura 4.8. O degrau (branco) de $\sim 0,7$ nm representa a espessura da monocamada. A imagem bidimensional de fig 4.8 é relatada na fig. 4.9. Ao realizar medidas de AFM em diferentes pontos da monocamada em destaque, a altura variou entre 0,7 e 0,9 nm. Observa-se que a altura da monocamada de MoS₂ no substrato de PVA/Vidro está dentro do intervalo do que vem sendo relatado na literatura [2, 4–6, 10]. Esta variação é aceitável considerando que a amostra, durante o armazenamento e a medida, entrou em contato com impurezas do ambiente que depositaram-se na superfície da amostra. Essas impurezas, ocasionalmente, podem aumentar a margem de erro nas medidas de AFM, mas neste caso, estão dentro da margem de erro aceitável. Outro fato relevante a considerar é que o microscópio de força atômica utilizado tem pouca resolução de varredura no eixo z para pequenas alturas (alguns nanômetros), possuindo melhor precisão em materiais de espessura maior.

4.2 EFEITO DA RADIAÇÃO EM MONOCAMADAS E MULTICAMADAS DE MoS_2 DEPOSITADAS SOBRE PVA/VIDRO E SiO_2/Si

4.2.1 Efeito da radiação gama em monocamadas de MoS_2 depositadas por PVA/Vidro

O processo de esfoliação e caracterização por espectroscopia Raman, para a obtenção de monocamadas, foi realizado repetidas vezes. As melhores amostras obtidas, ou seja, as amostras com maior número de monocamadas, multicamadas e também de maior área, foram as que utilizavam filme de poliacetato de vinila (PVA).

Disposto disso, as mostras de $\text{MoS}_2/\text{PVA}/\text{Vidro}$ foram escolhidas para serem expostas a radiação gama, nas seguintes dosagens: 1 kGy, 10 kGy, 15 kGy, 20 kGy e 40 kGy. Após serem irradiadas, medidas de espectroscopia Raman foram novamente realizadas, para verificar os possíveis efeitos da radiação ionizante nas monocamadas de MoS_2 . Os espectros Raman dessas amostras são exibidos nas figuras 4.10 e 4.11.

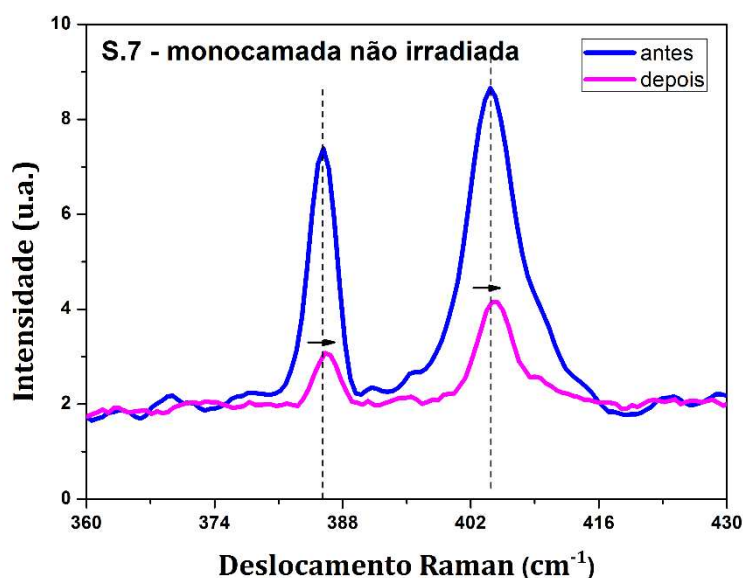


Figura 4.10: Espectro da monocamada da amostra S.7 (não irradiada) logo após a síntese (azul) e após dois meses (rosa).

O espectro acima analisa o comportamento dos picos característicos de uma monocamada da amostra S7 (não irradiada) em função do tempo. A primeira análise por

espectroscopia Raman de S7 foi realizada logo após sua síntese. E a segunda medida, após dois meses em condições de laboratório e a temperatura ambiente. Como é possível observar, houve um sutil deslocamento dos picos característicos. Pequenas variações nas posições de E_{2g}^1 e A_{1g} também foram observadas nas amostras irradiadas, conforme mostra a figura 4.11.

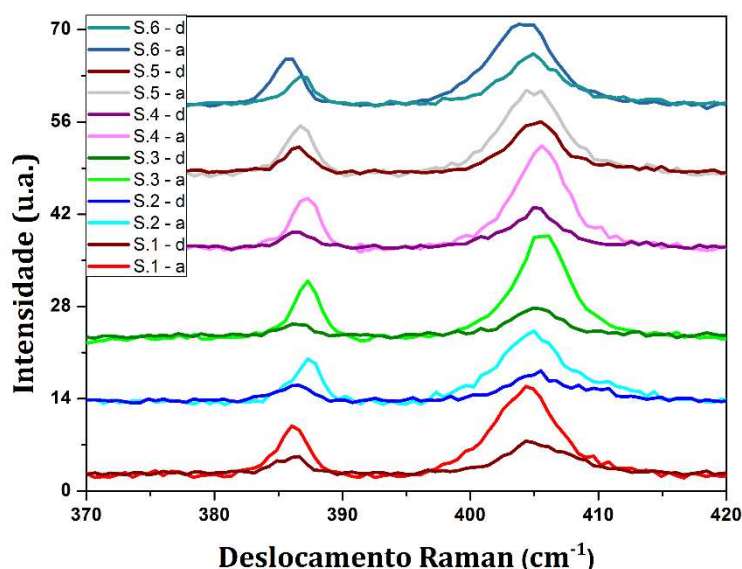


Figura 4.11: Espectro Raman das amostras S1 a S6 antes (a) e após (d) a irradiação.

A figura 4.11 compara os espectros de cada amostra, obtidos antes e depois da exposição à radiação gama. Em todas as amostras nota-se a variação da posição dos picos, antes e depois das amostras serem irradiadas. Porém, esses deslocamentos não parecem seguir o mesmo comportamento dos picos da amostra S.7 (não irradiada). Observa-se também uma variação na intensidade dos picos Raman, entretanto, como não foi realizada uma calibração prévia do equipamento durante as medidas, não podemos tirar conclusões.

A tabela 4.4 detalha os valores dos modos vibracionais E_{2g}^1 e A_{1g} obtidos antes e após a irradiação das amostras S1, S2, S3, S4, S5 e S6. Nesta tabela também consta as posições dos picos E_{2g}^1 e A_{1g} na amostra S7, que não foi irradiada, e também o $\Delta\omega$ de cada monocamada.

Tabela 4.4: Valores de frequências dos picos E_{1g}^2 e A_{1g} antes e depois da irradiação.

	E_{1g}^2 antes	A_{1g} antes	$\omega_{A_{1g}} - \omega_{E_{1g}^2}$ antes	E_{1g}^2 depois	A_{1g} depois	$\omega_{A_{1g}} - \omega_{E_{1g}^2}$ depois
S1 (1 kGy)	386,10	404,30	18,2	385,95	405,23	19,28
S2 (5 kGy)	387,22	404,94	17,72	386,18	405,59	19,41
S3 (10 kGy)	387,19	405,65	18,46	386,3	405,11	18,81
S4 (15 kGy)	387,08	405,50	18,42	386,42	405,02	18,60
S5 (20 kGy)	386,35	404,84	18,49	386,15	405,25	19,10
S6 (40 kGy)	385,53	403,96	18,43	386,42	404,84	18,42
S7 (não irradiado)	385,80	404,39	18,59	386,20	404,90	18,70

A amostra S7, que não foi irradiada, é usada como referência para verificar o que mudou nos espectros Raman das amostras irradiadas em relação as que não foram expostas a irradiação gama. Como foi observado na figura 4.10, após o intervalo de tempo, os modos vibracionais E_{1g}^2 e A_{1g} de S.7 deslocam-se para o azul. Esse mesmo comportamento foi observado em outras monocamadas em substrato de PVA/Vidro e também de PMMA/Vidro (figura 4.12), o que parece não ser um comportamento isolado, mas provavelmente uma característica do MoS_2 .

Ao comparar os espectros Raman de S.7 com os das amostras que foram expostas a radiação, verificou-se que, os espectros das amostras irradiadas não mostravam um deslocamento semelhante ao da S.7. Em S.1, S.2, S.3, S.4 e S.5, o pico E_{1g}^2 deslocou-se para o vermelho. Chamaram atenção os modos E_{1g}^2 e A_{1g} da amostra S.6 (40 kGy), que se comportaram de forma muito semelhante ao da amostra S.7.

Esse resultado é curioso, visto que as amostras não irradiadas e expostas às condições de ambiente de laboratório sofrem processos de oxidação. Entretanto, os espectros Raman das amostras irradiadas com 5 kGy e 10 kGy, mesmo alguns dias após a irradiação, mostraram um deslocamento dos modos vibracionais E_{1g}^2 e A_{1g} diferente do observado no espectro da amostra irradiada com 40 kGy. Dessa forma, esse comportamento indica que os deslocamentos dos modos Raman característicos estão relacionados a defeitos provocados pela radiação. Por outro lado, na amostra irradiada com 40 kGy observa-se que os deslocamentos dos picos característicos se assemelham

ao da amostra não irradiada, o que pode estar relacionado à ocorrência do processo de oxidação das amostras. Tendo em vista que para altas doses de radiação gama, átomos de enxofre são extraídos e, quando isso ocorre, os átomos de molibdênio oxidam com maior facilidade.

Os espectros de outras 3 monocamadas não irradiadas, mostraram o mesmo deslocamento para o azul em função do tempo. Nesta análise o intervalo de tempo entre as medidas foi de 9 dias (figura 4.12).

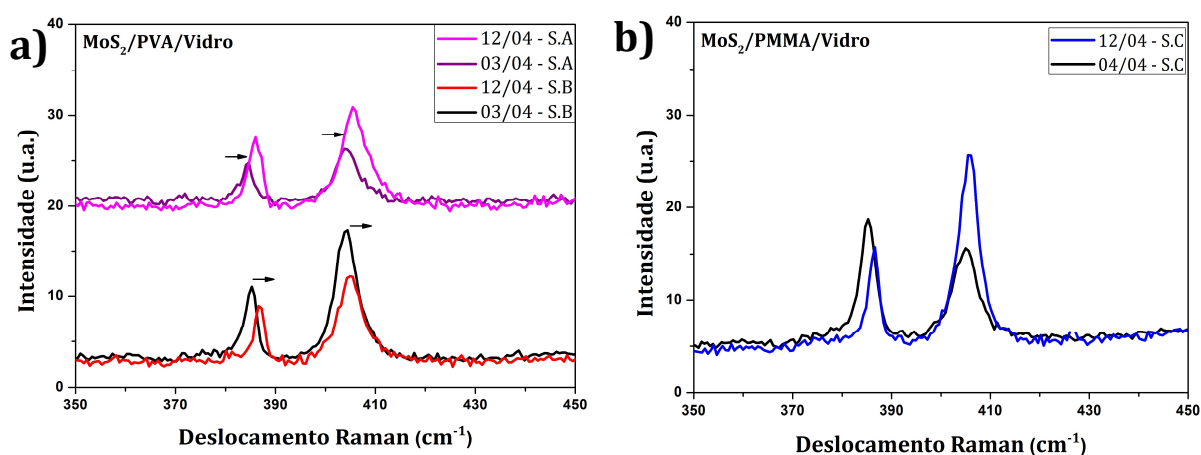


Figura 4.12: Espectro Raman em função do tempo de monocamadas não irradiadas. a) amostras S.A e S.B de MoS₂/PVA/Vidro. b) amostra S.C de MoS₂/PMMA/Vidro.

Os espectros Raman em função do tempo, obtidos de monocamadas de MoS₂ (figura 4.12), variam de posição de forma semelhante ao observado na amostra S.7, ou seja, ambos os picos se deslocam para o azul, o que ressalta mais uma vez a possibilidade deste deslocamento está relacionado com o envelhecimento das amostras.

Obtidos os resultados de espectroscopia Raman, voltou-se a atenção para a análise de fotoluminescência, para observar os efeitos gerados pela irradiação gama em termos de defeitos opticamente ativos. A figura 4.13 mostra alguns dos espectros obtidos por fotoluminescência da amostra irradiada com 40 kGy.

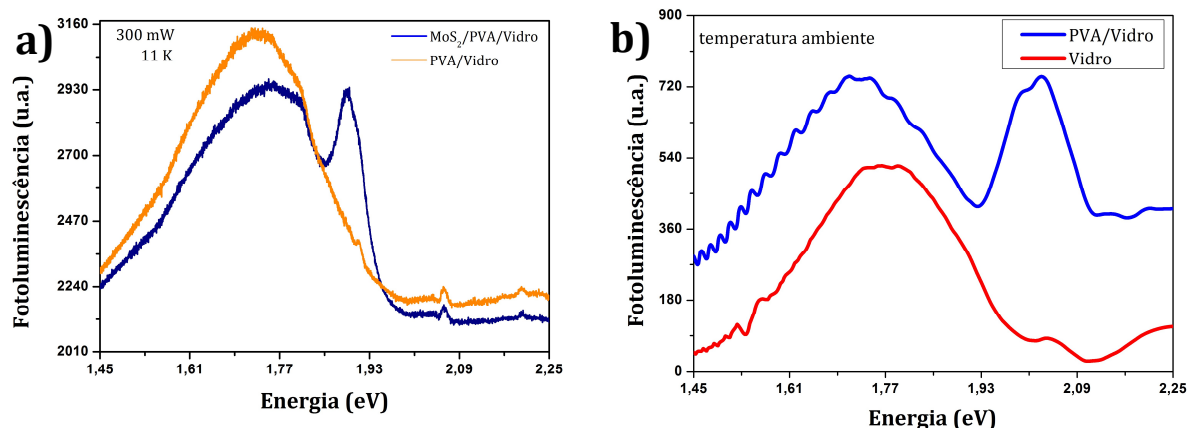


Figura 4.13: Espectro de fotoluminescência de MoS₂/PVA/Vidro, a) MoS₂/PVA/Vidro e PVA/Vidro, $\lambda_{ex}=405\text{nm}$, potência do laser de 300 mW à 11K b) Vidro e PVA/Vidro $\lambda_{ex}= 488\text{ nm}$ à temperatura ambiente.

A amostra de MoS₂/PVA/Vidro irradiada com 40kGy foi estudada por fotoluminescência. A figura 4.13 mostra o espectro do substrato PVA/Vidro (laranja) e o espectro de uma região de MoS₂/PVA/Vidro (azul). Na figura 4.13b o pico largo de emissão do vidro, em $\sim 1,72\text{ eV}$, pode ser observado separadamente (vermelho). Na mesma figura, no espectro de PVA/Vidro (azul) há adição de uma emissão mais estreita, em $\sim 2,04\text{ eV}$, corresponde ao PVA.

Segundo Andrea Splendiani *et al*, no espectro de fotoluminescência da monocamada de MoS₂ há duas emissões de éxcitons diretos: um éxciton A, em $\sim 1,85\text{eV}$, e um éxciton B, em $\sim 1,97\text{ eV}$ [14]. Os espectros de fotoluminescência obtidos de mono e multicamadas de MoS₂/PVA/Vidro mostram que o vidro e o PVA possuem bandas de emissão na mesma e/ou próxima a região de emissão do MoS₂. Isso impede uma observação qualitativa/quantitativa das possíveis alterações ocorridas nas mono e multicamadas em função da irradiação gama.

Disposto disso, foi necessário realizar novas medidas de fotoluminescência, agora utilizando outro substrato, que não apresentasse emissões na mesma região do MoS₂ para, então, analisar as possíveis alterações nos espectros de fotoluminescência em função da dose de radiação gama.

4.2.2 Efeito da radiação gama em monocamadas de MoS₂ depositadas por SiO₂/Si

Nesta nova etapa, quatro amostras de MoS₂/SiO₂/Si foram estudadas. Uma amostra chamada de N.I (não irradiada), e outras três, com as seguintes doses de radiação: S5 (5 kGy), S10 (10 kGy) e S40 (40 kGy). A figura 4.14a mostra o espectro normalizado de fotoluminescência da monocamada de NI, medida à temperatura de 11 K e um laser com potência de 8 mW. E em 4.14b, a mesma monocamada verificada com diferentes valores de potência do laser.

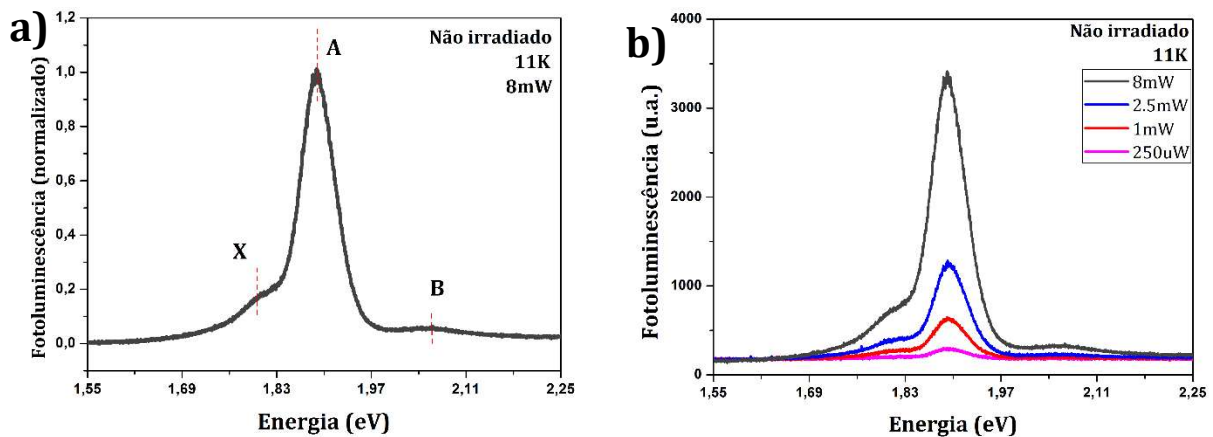


Figura 4.14: Espectro de fotoluminescência obtido com $\lambda_{\text{ex}} = 405 \text{ nm}$ a $T = 11 \text{ K}$ da monocamada de MoS₂/SiO₂/Si. a) Espectro normalizado usando o laser de potência igual a 8 mW. b) Fotoluminescência em função de diferentes valores de potência.

Nestes novos espectros de fotoluminescência observa-se as bandas de emissão da monocamada de MoS₂. A fotoluminescência da amostra NI (figura 4.14a) mostra o pico X, largo e de menor energia, o pico A estreito e mais intenso e, um terceiro pico B, também largo, e de maior energia. Conforme visto no capítulo 2, os picos A e B correspondem a transições direta de éxcitons [14] e a emissão X está relacionada com a presença de *trions* (dois elétrons e um buraco) [19].

A figura 4.14b mostra espectros de fotoluminescência da mesma amostra NI variando-se a potência do laser. Observa-se que, com o aumento da potência, a intensidade dos picos PL aumentam sem a evidente geração de emissões adicionais.

A figura 4.15 reúne os espectros normalizados de monocamadas de quatro amostras de MoS₂/SiO₂/Si. É mostrado ainda, o valor do pico de energia para cada emissão.

Da figura 4.15a é possível observar a variação da intensidade dos picos de PL em função da dose de radiação gama. Nessa figura observa-se que as monocamadas irradiadas com 5 kGy e 10 kGy comportaram-se conforme esperado, ou seja, com o aumento da dose de irradiação a intensidade do sinal de fotoluminescência diminuiu. Entretanto, para a amostra irradiação com 40 kGy, observa um comportamento oposto.

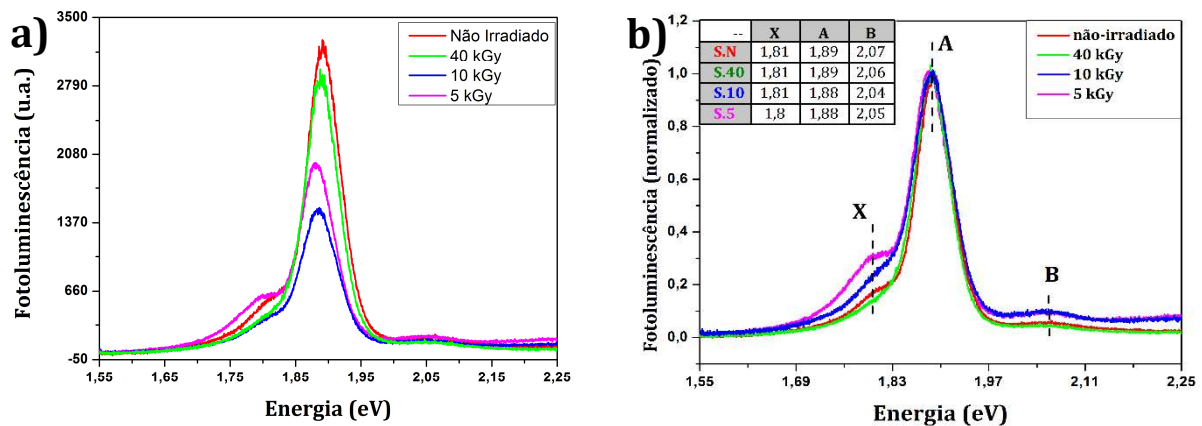


Figura 4.15: Espectro de fotoluminescência das amostras S.5, S.10, S.40 e NI com potência do laser igual a 8mW a) observa-se a diferença de intensidade entre as amostras, em b) o espectro de PL normalizado mostrando o valor aproximado das energias relacionadas as bandas X, A e B.

Na figura 4.15, nota-se que a maior emissão da banda X ocorre para a amostra irradiada com 5 kGy, em $\sim 1,80$ eV. Quando a dose de radiação é elevada para 10 kGy, a banda X desloca-se para maior energia, $\sim 1,81$ eV, mostrando o pico mais largo. Em S40, a banda X mantém a emissão em 1,8 eV, mas como uma banda mais larga. A emissão do éxciton A exibe um deslocamento para menor energia ($\sim 1,88$ eV) nas amostras S.10 e S.5, mas mantém-se em 1,89 eV na amostra S.40. Esses resultados foram obtidos por meio de deconvoluções, como mostrado na figura 4.16.

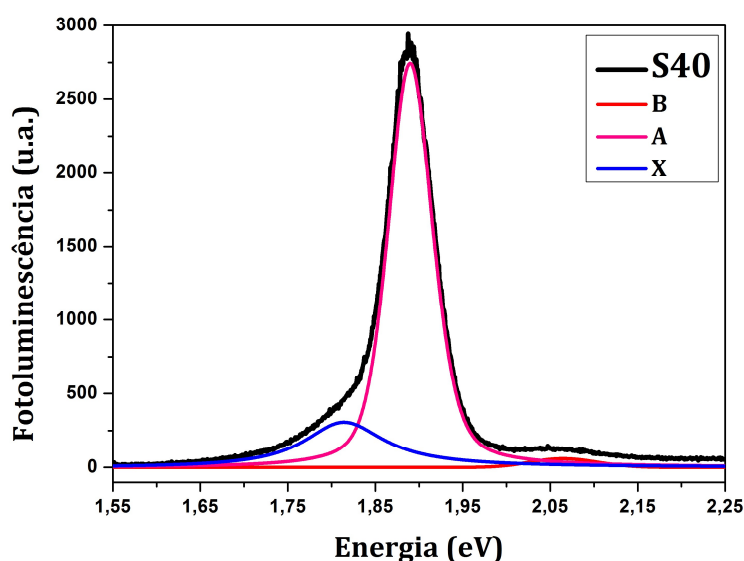


Figura 4.16: Deconvolução do espectro de fotoluminescência da amostra S40 (irradiada com 40 kGy)

Os resultados de NI e S.40 mostram-se semelhantes quanto à banda do éxciton A, mas diferem-se na emissão de X (trion), que se mostra mais intensa em NI. Ou seja, na amostra irradiada com maior dose, ao contrário de S.5 e S.10, parece haver redução no número absoluto de defeitos. Como foi relatado no item anterior, dentre as 6 amostras irradiadas, os espectros Raman da amostra S6 ($\text{MoS}_2/\text{PVA}/\text{Vidro}$), irradiada também com 40 kGy, foram os que mostraram maior semelhança com os espectros da amostra não irradiada.

O efeito da radiação gama em estruturas e propriedades de materiais 2D foram investigados por Ansón-Casaos *et al*, que relatou significativa modificação nos espectros Raman do grafeno após serem irradiados com doses de 60, 90 e 150 kGy [20]. Outros estudos relataram que a irradiação gama gerou uma leve dopagem tipo-P na superfície de filmes finos de grafeno [21]. Em 2017, Burcu Ozden *et al* sintetizaram filmes de MoS_2 de 3,2 , 5,4 e 5,2 nm (sem o caráter de monocamada). Expuseram estes filmes a irradiação gama de uma fonte de Cobalto-60 a uma dose de 1200 kGy (dose 30x maior a que S.40 foi exposta). Foi observado por espectroscopia Raman que, após a irradiação, os modos E^{1}_{2g} e A_{1g} praticamente desapareceram, implicando que o filme de MoS_2 foi quase que completamente destruída. Medidas de XPS mostraram que a estrutura cristalina do MoS_2 foi convertida em óxido de molibdênio (MoO_x), provavelmente em decorrência da geração de vacâncias de enxofre [22].

Estes trabalhos relatados nos levam a cogitar que as oscilações de X (trion) referem-se a possíveis defeitos gerados pelas pequenas doses de radiação gama. Aparentemente, esses defeitos tendem a diminuir para doses maiores, como foi observado na amostra S.40, em que observou-se o desaparecimento da banda X. Um efeito semelhante foi detectado em filmes finos de grafeno expostos a radiação gama, em que o aumento da dose provocou uma redução no número de defeitos gerados pela radiação [21].

Medidas de fotoluminescência por varredura linear foram realizadas em diferentes regiões de amostras com monocamadas irradiadas. A figura 4.17 é a imagem de uma dessas regiões.

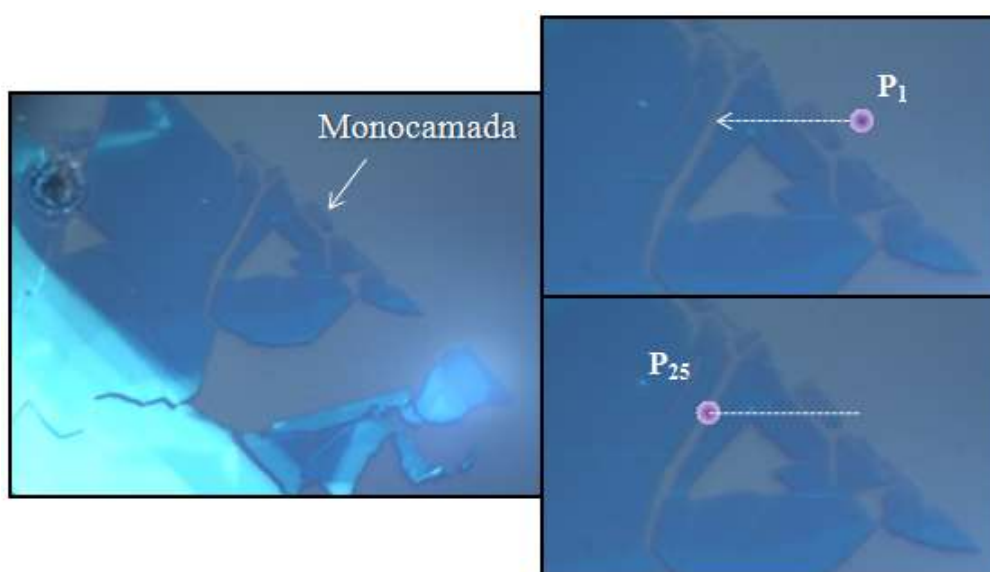


Figura 4.17: Imagem obtida por microscopia óptica da amostra S.40 com uso de objetiva 100x (esquerda), com ampliação à direita. P_1 representa o primeiro ponto de medida, e a linha branca tracejada indica o caminho de varredura do laser até P_{25} .

Os pontos em coloração lilás, na imagem acima, representam o spot do laser utilizado, varrendo a amostra do ponto 1 (P_1) ao ponto 25 (P_{25}) com passos de $0,5 \mu\text{m}$. O *bulk* de MoS_2 é reconhecido pelo seu intenso azul claro na imagem. As regiões em azul mais escuro são multicamadas, e em um ponto a margem do cristal encontra-se uma monocamada.

Nos espectros de fotoluminescência da amostra S.40, foram novamente observados 3 picos (X, A e B). As figuras 4.18 e 4.19 mostram os espectros de fotoluminescência de P_1 a P_7 , P_8 a P_{13} e P_{14} a P_{25} .

A emissão com maior intensidade ocorre em P_{10} , o que nos leva a crer que, exatamente neste ponto encontra-se a monocamada de MoS_2 . Entre P_7 e P_{12} não há

variação significativa nos valores de energia de X (1,81 eV) e A (1,89 eV), como observado na figura 4.18.

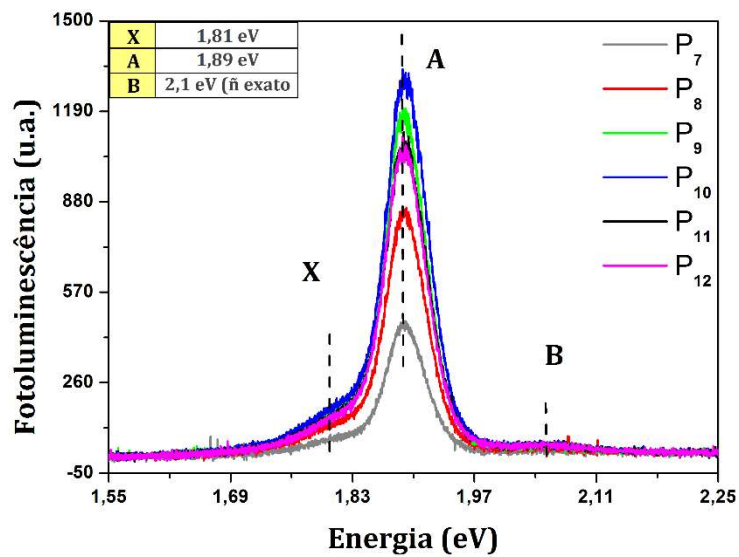


Figura 4.18: Espectro de fotoluminescência da amostra S.40, de P₇ a P₁₂. Potência do laser igual a 2,5mW

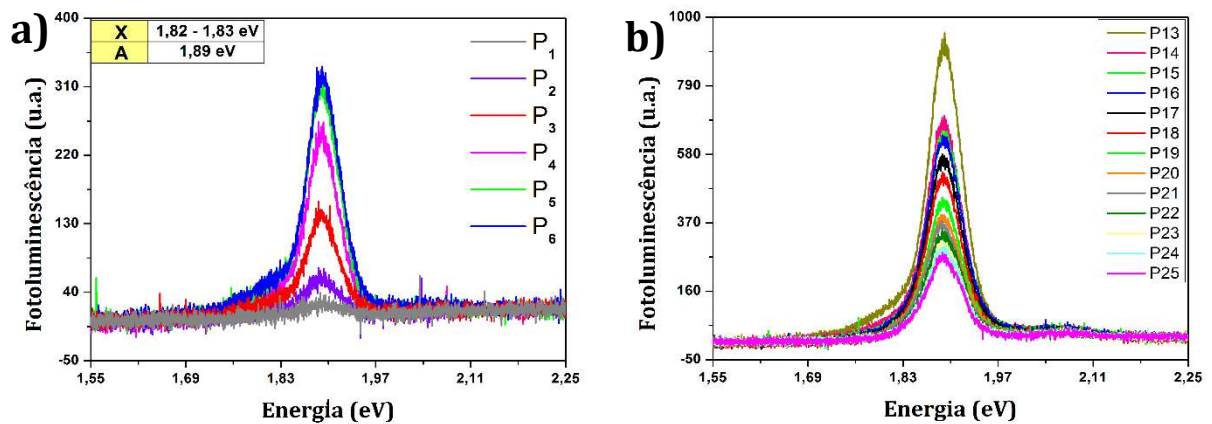


Figura 4.19: Espectro de fotoluminescência da amostra S.40. Potência do laser igual a 2,5 mW, a) P₁ a P₆ e b) P₁₃ a P₂₅.

O valor de energia do pico A em, aproximadamente, 1,89 eV se mantém constante para todos os pontos da varredura, variando apenas a intensidade. Na figura 4.18a, os espectros mostram variação da energia do pico X, de 1,83 eV em P₃ a 1,82 eV em P₆. O dado mais significativo da figura 4.19b é a continua redução da intensidade de emissão dos picos, com o rápido desaparecimento do pico X.

A figura 4.20 mostra um gráfico de PL que foi obtida em uma região com monocamada e tricamada de MoS₂ de substrato SiO₂/Si, denominada S.5. Os pontos em coloração lilás representam o spot do laser utilizado, varrendo a amostra do ponto 1 (P₁) ao ponto 18 (P₁₈). O caminho de varredura na amostra S.5 começa em P₁ que, como pode ser observado na imagem, começa na borda da monocamada de MoS₂.

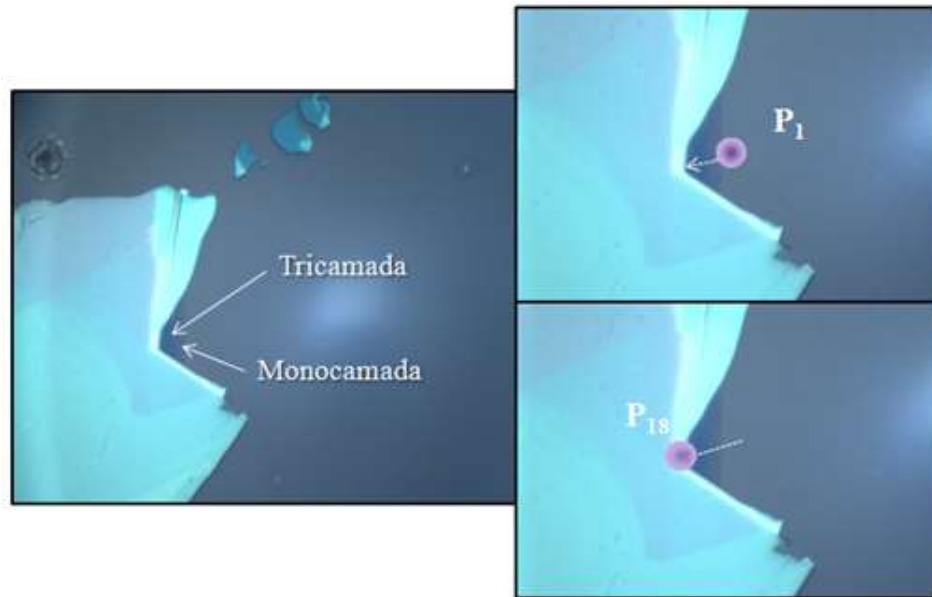


Figura 4.20: Imagem obtida por microscopia óptica da amostra S.5 com uso de objetiva 100x (esquerda), ampliada à direita. P₁ representa o primeiro ponto de medida, a linha branca tracejada indica o caminho de varredura do laser até o ponto P₁₈.

Conforme o avanço na linha de varredura, a intensidade dos picos aumenta, sendo máximo em P₄, seguindo um padrão até P₇, como é possível observar na figura 4.21. Sendo P₄ o ponto que mostra maior intensidade, cogita-se que, possivelmente, sob este ponto está a monocamada de MoS₂, em que se observa maior grau de intensidade da banda A e B, que é característica de monocamadas [50]. Os picos mais intensos de fotoluminescência encontram-se com energia a cerca de 1,80 eV(X) e 1,88 eV(A).

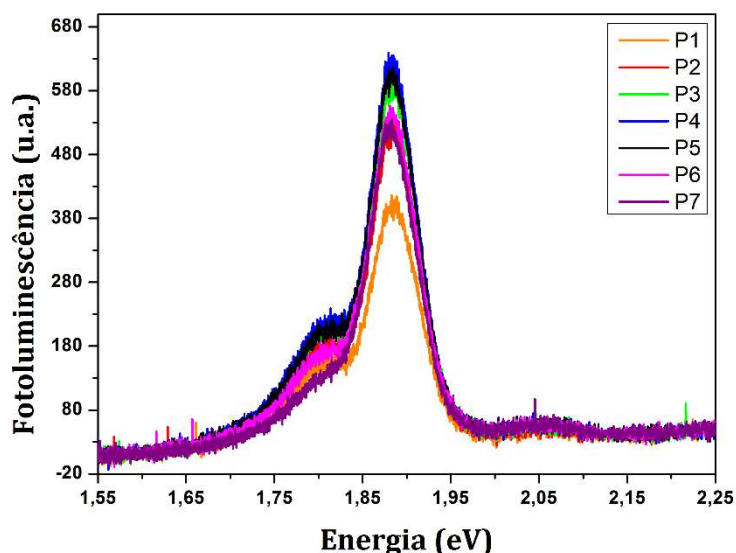


Figura 4.21: Espectro de fotoluminescência da amostra S.5. Potência do laser igual a 2,5mW; de P₁ a P₇.

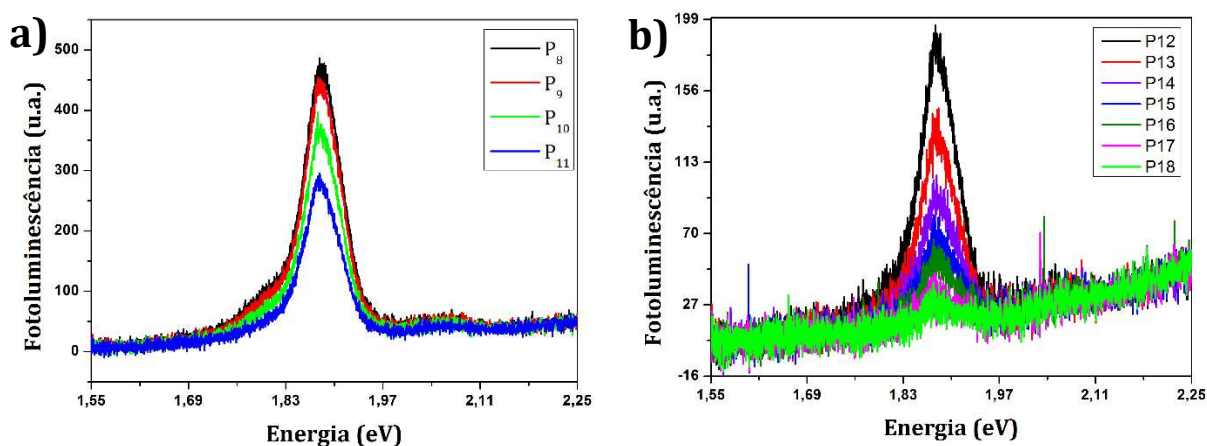


Figura 4.22: Espectro de fotoluminescência da amostra S.5. Potência do laser igual a 2,5mW a) de P₈ a P₁₁, e b) P₁₁ a P₁₈.

De P₈ a P₁₁ (figura 4.22a), nota-se um deslocamento do pico X para um valor de mais alta energia (1,81 eV) com intensidade cada vez mais discreta, de modo a não haver mais emissão significativa de X em P₁₈, que corresponde a região *bulk* da amostra. O pico A mantém-se com valor de energia constante, sofrendo apenas redução da intensidade, esta redução está relacionada com o aumento do número de camadas na linha de varredura. Como já foi relatado por Andrea Splendiani *et al*, a intensidade dos picos de fotoluminescência do MoS₂ tende a diminuir com o aumento do número de camada, de modo a não ser observada emissão em *bulk* o MoS₂ [14].

5 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

5.1 CONCLUSÃO

Monocamadas e multicamadas de MoS₂ sobre três substratos diferentes, PMMA/Vidro, PVA/Vidro e SiO₂/Si, foram sintetizadas e estudadas por microscopia ótica, espectroscopia Raman e fotoluminescência. Os modos Raman A_{1g} e E_{2g}¹ mostraram-se fortemente influenciados pelo número de camadas do cristal. Utilizou-se dessa influência para determinar a configuração de mono-, bi-, tricamada e *bulk* das amostras. Amostras de MoS₂/PVA/Vidro e MoS₂/SiO₂/Si foram expostas a diferentes doses de irradiação gama, para estudar as alterações ocorridas nas monocamadas.

As monocamadas mostraram-se resistentes (não destrutivas) a doses de até 40 kGy. Verificou-se que os picos Raman característicos das amostras, após irradiadas, tiveram pequenos deslocamentos. Mas não notou-se um comportamento periódico em função da dose de radiação.

Todavia, os picos E_{2g}¹ e A_{1g} da amostra MoS₂/PVA/Vidro, que recebeu maior dose de irradiação (40 kGy), aparentemente comportaram-se de forma semelhante aos da amostra não irradiada. É possível que isso ocorra porque a altas doses de irradiação gama geram maior número de vacâncias de enxofre na monocamada, expondo facilmente os átomos de molibdênio a oxidação. Vale ressaltar que as amostras não irradiadas foram mantidas em condições de laboratório, favorecendo o processo de oxidação.

Pela análise de fotoluminescência, observou-se que banda X (*trion*), das amostras MoS₂/SiO₂/Si, quando irradiadas com 5 kGy, desloca-se para menor energia. E curiosamente, com o aumento da dose para 40 kGy, notou-se a redução da intensidade e o consequente desaparecimento da banda X. Esse comportamento, o qual o pico associado ao *trion* desaparece, revela que a dose de 40 kGy, em contrapartida de doses menores, está possivelmente diminuindo a geração de defeitos na interface da monocamada. O que leva a concluir que a dose de irradiação gama, a qual a monocamada de MoS₂ é exposta, é, possivelmente, um fator determinante para o aumento ou a redução dos defeitos na amostra.

Apesar dos resultados interessantes, estas medidas necessitam ser refeitas para mostrar a reprodutibilidade dos resultados obtidos.

5.1 PERSPECTIVAS

Como perspectiva para continuação deste trabalho, tem-se a investigação mais profunda do porquê o aumento da dose de radiação gama aparentemente reduz o número de defeitos gerados na monocamada de MoS₂, e até em qual dose esse comportamento se perpetua.

Fazer estudo de PL em função da temperatura permitindo extrair os níveis de energia dos defeitos gerados ou aniquilados pela radiação.

Objetiva-se, também, um estudo mais específico do modo LA(M), em ~ 450 cm⁻¹, nas mono e multicamadas de MoS₂/PMMA/Vidro, que no presente estudo mostrou uma curiosa regularidade no deslocamento com a variação do número de camadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] X. Li and H. Zhu, “Two-dimensional MoS₂: Properties, preparation, and applications,” *J. Mater.*, vol. 1, no. 1, pp. 33–44, 2015.
- [2] Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, and M. S. Strano, “Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 7, no. 11, pp. 699–712, 2012.
- [3] D. A. Bernards, R. M. Owens, and G. G. E. Malliaras, *Springer Series in Materials Science*. 2008.
- [4] H. Li, J. Wu, Z. Yin, and H. Zhang, “Preparation and Applications of Mechanically Exfoliated Single-Layer and Multilayer MoS₂ and WSe₂ Nanosheets,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 47, no. 4, pp. 1067–1075, 2014.
- [5] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, and A. Kis, “Single-layer MoS₂ transistors,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 3, pp. 147–150, 2011.
- [6] G. Z. Magda, J. Pető, G. Dobrik, C. Hwang, L. P. Biró, and L. Tapasztó, “Exfoliation of large-area transition metal chalcogenide single layers,” *Sci. Rep.*, vol. 5, no. 1, p. 14714, 2015.
- [7] J. M. Chen and C. S. Wang, “Second order Raman spectrum of MoS₂,” *Solid State Commun.*, vol. 14, no. 9, pp. 857–860, 1974.
- [8] X. Zhang, Q.-H. Tan, J.-B. Wu, W. Shi, and P.-H. Tan, “Review on the Raman spectroscopy of different types of layered materials,” *Nanoscale*, vol. 8, no. 12, pp. 6435–6450, 2016.
- [9] T. J. Wieting and J. L. Verble, “Infrared and Raman Studies of Long-Wavelength Optical Phonons in Hexagonal MoS₂,” *Phys. Rev. B*, vol. 3, no. 12, pp. 4286–4292, 1971.
- [10] H. Li *et al.*, “From bulk to monolayer MoS₂: Evolution of Raman scattering,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 22, no. 7, pp. 1385–1390, 2012.
- [11] C. Ramana, U. Becker, V. Shutthanandan, and C. Julien, “Oxidation and metal-insertion in molybdenite surfaces: evaluation of charge-transfer mechanisms and dynamics,” *Geochem. Trans.*, vol. 9, no. 1, p. 8, 2008.
- [12] G. Kioseoglou, A. T. Hanbicki, M. Currie, A. L. Friedman, and B. T. Jonker, “Optical polarization and intervalley scattering in single layers of MoS₂ and

- MoSe₂,” *Sci. Rep.*, vol. 6, no. 1, p. 25041, 2016.
- [13] C. Lee, H. Yan, L. Brus, T. Heinz, J. Hone, and S. Ryu, “Anomalous lattice vibrations of single-and few-layer MoS₂,” *ACS Nano*, vol. 4, no. 5, pp. 2695–700, 2010.
- [14] A. Splendiani *et al.*, “Emerging photoluminescence in monolayer MoS₂,” *Nano Lett.*, vol. 10, no. 4, pp. 1271–1275, 2010.
- [15] S. Tongay *et al.*, “Thermally Driven Crossover from Indirect toward Direct Bandgap in 2D Semiconductors: MoSe₂ versus MoS₂,” *Nano Lett.*, vol. 12, no. 11, pp. 5576–5580, 2012.
- [16] A. Barvat *et al.*, “Emerging photoluminescence from bilayer large-area 2D MoS₂ films grown by pulsed laser deposition on different substrates,” *J. Appl. Phys.*, vol. 122, no. 1, 2017.
- [17] K. S. Novoselov, “Nobel Lecture: Graphene: Materials in the Flatland,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 83, no. 3, pp. 837–849, 2011.
- [18] Y. Liu *et al.*, “Layer-by-layer thinning of MoS₂ by plasma,” *ACS Nano*, vol. 7, no. 5, pp. 4202–4209, 2013.
- [19] K. F. Mak *et al.*, “Tightly bound trions in monolayer MoS₂,” *Nat. Mater.*, vol. 12, no. 3, pp. 207–211, 2012.
- [20] J. Lee, M. J. Krupcale, and P. X. L. Feng, “Effects of γ -ray radiation on two-dimensional molybdenum disulfide (MoS₂) nanomechanical resonators,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 108, no. 2, 2016.
- [21] D. N. Kleut, Z. M. Marković, I. D. Holclajtner Antunović, M. D. Dramićanin, D. P. Kević, and B. M. Todorović Marković, “Gamma ray-assisted irradiation of few-layer graphene films: a Raman spectroscopy study,” *Phys. Scr.*, vol. T162, p. 14025, 2014.
- [22] B. Ozden *et al.*, “Raman and X-ray photoelectron spectroscopy investigation of the effect of gamma-ray irradiation on MoS₂,” *Micro Nano Lett.*, vol. 12, no. 4, pp. 271–274, 2017.